

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DOBIVANJE, SVOJSTVA I UPOTREBA ČELIKA

ZAVRŠNI RAD

LUKA UGRIN

Mat.br.1046

Split, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

DOBIVANJE, SVOJSTVA I UPOTREBA ČELIKA

ZAVRŠNI RAD

LUKA UGRIN

Mat.br.1046

Split, rujan 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

PRODUCTION, PROPERTIES AND USES OF STEEL

BACHELOR THESIS

LUKA UGRIN

Parent number:1046

Split,September 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Preddiplomski studij Kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema radaje prihvaćena na IV. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

Pomoć pri izradi:

DOBIVANJE SVOJSTVA I UPOTREBA ČELIKA

Luka Ugrin, 1046

Sažetak

Čelik ima iznimnu važnost za svako nacionalno gospodarstvo. Jedno od mjerila industrijskog razvoja države je proizvodnja odnosno potrošnja čelika.¹ Proizvodnja i potrošnja betona i materijala na bazi željeza (čelika i željeznih ljevova) dominiraju u odnosu na druge grupe tehničkih materijala. Smatra se da će materijali na bazi željeza količinski i u bliskoj budućnosti zauzimati najveći udio među metalnim materijalima.² Čelici pokrivanju gotovo sva područja primjene u kojima se postavljaju zahtjevi čvrstoće i žilavost. Spektar svojstava rasprostire se od mekih i oblikovanih nelegiranih i niskolegiranih jeftinih čelika. Preko visokočvrstih i žilavih pa do tvrdih i na trošenje otpornih čelika.³ U radu je dan pregled postupaka dobivanja čelika, utjecaj legiranih elemenata na svojstva čelika, obrađene su različite vrste čelika s obzirom na njihove karakteristike i područja primjena, načini spajanja čeličnih konstrukcija, ponašanje različitih vrsta čelika u korozivnim sredinama kao i mogućnost zaštite čeličnih konstrukcija od korozije, te mogućnost recikliranja čelika u cilju smanjenja troškova proizvodnje čelika, smanjenja količine otpada te očuvanja okoliša.

Ključne riječi: čelik, legirni elementi, spajanje metala, korozija, recikliranje

Rad sadrži: 58 stranica, 30 slika, 4 tablice, 76 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	predsjednik
2. doc. dr. sc. Ivana Smoljko	član
3. izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član-mentor

Datum obrane: 02. rujna 2016.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Undergraduate study of chemical technology

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty of Chemistry and technology session no. IV.
Mentor: Ph. D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor
Technical assistance:

PRODUCTION, PROPERTIES AND USES OF STEEL

Luka Ugrin, 1046

Abstract

Steel is of utmost importance for each national economy. One of the benchmarks of industrial development of the country is production and consumption of steel.¹ Production and consumption of concrete and ferrous materials (steel and cast iron) dominate over other groups of technical materials. It is believed that the iron materials will hold the largest share among metal materials.² Steels overlap almost all areas of application in where requirements of strength and toughness are essential. The spectrum of properties stretches from soft and shaped non-alloy steel and low alloy cheap steel, through high-strength and tough to the hard and wear resistant steel.³ This paper presents an overview of methods for producing steel, the influence of alloying elements on the properties of steel, different types of steel with respect to their characteristics and fields of application, methods of joining of steel structures, the behavior of different types of steel in corrosive environments and the ability to protect steel structures against corrosion and finally recyclability of steel in order to reduce costs of steel production, waste reduction and environmental protection.

Keywords: steel, alloy elements, metal joining, corrosion, recycling

Thesis contains: 58 pages, 30 figures, 4 tables and 76 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Ph. D. Sandra Svilović, Associate Professor | chair person |
| 2. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant Professor | member |
| 3. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor | supervisor |

Defence date: September 02, 2016.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemical and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u razdoblju od srpnja do rujna 2016. godine.

Zahvaljujem se svom mentoru izv. prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na ukazanoj pomoći i stručnom vodstvu, te savjetima tijekom izrade ovog Završnog rada.

Zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na razumijevanju i velikoj podršci koju su mi pružili tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Na temelju dostupne literature (stručnih časopisa, publikacija, baza podataka na Internetu) napisati pregledni rad o proizvodnji, svojstvima i upotrebi čelika.

U radu istaknuti utjecaj legirnih elemenata na svojstva čelika, obraditi različite vrste čelika s obzirom na njihove karakteristike i područja primjena, prikazati najznačajnije načine spajanja čeličnih konstrukcija, ponašanje različitih vrsta čelika u korozijskim sredinama kao i mogućnost zaštite čeličnih konstrukcija od korozije. Na kraju obraditi mogućnost recikliranja čelika u cilju smanjenja troškova proizvodnje čelika, smanjenja količine otpada te očuvanja okoliša.

SAŽETAK

Čelik ima iznimnu važnost za svako nacionalno gospodarstvo. Jedno od mjerila industrijskog razvoja države je proizvodnja odnosno potrošnja čelika.¹ Proizvodnja i potrošnja betona i materijala na bazi željeza (čelika i željeznih ljevova) dominiraju u odnosu na druge grupe tehničkih materijala. Smatra se da će materijali na bazi željeza količinski i u bliskoj budućnosti zauzimati najveći udio među metalnim materijalima.² Čelici prekrivaju gotovo sva područja primjene u kojima se postavljaju zahtjevi čvrstoće i žilavost. Spektar svojstava rasprostire se od mekih i oblikovanih nelegiranih i niskolegiranih jeftinih čelika. Preko visokočvrstih i žilavih pa do tvrdih i na trošenje otpornih čelika.³

U radu je dan pregled postupaka dobivanja čelika, utjecaj legirnih elemenata na svojstva čelika, obrađene su različite vrste čelika s obzirom na njihove karakteristike i područja primjena, načini spajanja čeličnih konstrukcija, ponašanje različitih vrsta čelika u korozijskim sredinama kao i mogućnost zaštite čeličnih konstrukcija od korozije, te mogućnost recikliranja čelika u cilju smanjenja troškova proizvodnje čelika, smanjenja količine otpada te očuvanja okoliša.

Ključne riječi: čelik, legirni elementi, spajanje metala, korozija, recikliranje

ABSTRACT

Steel is of utmost importance for each national economy. One of the benchmarks of industrial development of the country is production and consumption of steel.¹ Production and consumption of concrete and ferrous materials (steel and cast iron) dominate over other groups of technical materials. It is believed that the iron materials well hold the largest share among metal materials.² Steels overlap almost all areas of application in where requirements of strength and toughness are essential. The spectrum of properties stretches from soft and shaped non-alloy steel and low alloy cheap steel, through high-strength and tough to the hard and wear resistant steel.³ This paper presents an overview of methods for producing steel, the influence of alloying elements on the properties of steel, different types of steel with respect to their characteristics and fields of application, methods of joining of steel structures, the behavior of different types of steel in corrosive environments and the ability to protect steel structures against corrosion and finally recyclability of steel in order to reduce costs of steel production, waste reduction and environmental protection.

Keywords: steel, alloy elements, metal joining, corrosion, recycling

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	METALI	2
2.1.	Željezni materijali - čelici	3
2.1.1.	Podjela čelika	3
2.1.2.	Dobivanje čelika	5
2.2.	Mikrostruktura čelika	9
2.2.1.	Fazne transformacije čelika	9
2.2.2.	Kemijski sastav čelika	12
2.2.3.	Utjecaj legiranih elemenata u čeliku	13
2.4.	Upotreba čelika	18
2.4.1.	Konstruktivski čelik	19
2.4.1.1.	<i>Ugljični (nelegirani) konstruktivski čelik</i>	20
2.4.1.2.	<i>Ugljični legirani konstruktivski čelici</i>	22
2.4.2.	Alatni čelik	26
2.4.3.	Posebni čelici	28
2.4.3.1.	<i>Korozivski postojani (nehrđajući) čelici</i>	28
2.4.3.2.	<i>Feritni nehrđajući čelici</i>	30
2.4.3.3.	<i>Austenitni nehrđajući čelici</i>	31
2.4.3.4.	<i>Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici</i>	33
2.4.3.5.	<i>Superdupleks čelici</i>	34
2.4.3.6.	<i>Martenzitni nehrđajući čelici</i>	34
2.4.3.7.	<i>Čelici otporni na trošenje</i>	35
2.4.3.8.	<i>Čelici za rad pri povišenim i visokim temperaturama</i>	35
2.4.3.9.	<i>Čelici za rad pri niskim temperaturama</i>	35
2.4.3.10.	<i>Visokočvrsti čelici</i>	36
2.5.	Korozija metala	37
2.5.1.	Korozija čelika	37
2.5.2.	Metode zaštite od korozije čeličnih konstrukcija	41
2.6.	Spajanje čeličnih konstrukcija	45
2.6.1.	Spajanje čelika zavarivanjem	45
2.6.2.	Spajanje zakovicama	49
2.6.3.	Spajanje vijcima	50
2.7.	Recikliranje i mogućnosti ponovne upotrebe čelika	51
3.	ZAKLJUČAK	53
4.	LITERATURA	54

1. UVOD

Svakodnevni život čovjeka, kroz cjelokupnu povijest, određen je postojanjem, otkrivanjem, proizvodnjom, preradom i primjenom različitih materijala.² U početku je čovjek uzimao materijale iz prirode kao što su: drvo, kamen, glina, koža dlaka, kosti i oblikovao ih primitivnim postupcima (brušenjem, bušenjem, rezanjem, lomljenjem) u oruđe i oružje, te ostale predmete koje je mogao upotrijebiti u svakodnevnicu. Pri tome su bile odlučujuće vještine pojedinaca. Kasnije su na osnovi iskustva proizvedeni prvi tehnički materijali poput bronce, željeznih ljevova i nelegiranih čelika, cementa. Tek se u novijoj povijesti, koristeći kvantitativna znanja iz matematike, fizike (mehanike, termodinamike, hidromehanike) i kemije, otkrivaju postupci dobivanja suvremenijih materijala npr. legiranih čelika, aluminijskih legura, polimernih materijala.² Suvremeni razvoj materijala obilježen je primjenom znanstvenih postupaka iz različitih disciplina, kvantitativnih metoda i računala. Tako su npr. pojedini čelici razvijeni pomoću znanstvenih istraživanja. Čelici su u današnjici najvažniji tehnički materijal u proizvodnji i primjeni. Čelici se, nakon lijevanja taline određenog sastava u kalupe oblikuju postupcima deformiranja (prešanjem, valjanjem, kovanjem i sl.) u željeni oblik proizvoda (limovi, trake, šipke, cijevi itd.). Važnost čelika u razvoju civilizacije očituje se u činjenici da je trenutna godišnja količina proizvedenog čelika u svijetu oko deset puta veća od ukupne proizvedene količine svih ostalih metala i legura. Godišnje se u svijetu proizvede više od milijardu tona čelika.² Osnova za veliku upotrebu čelika je mogućnost djelovanja na njegova svojstva interesantna za upotrebu kao i mogućnost njihovog prilagođavanja specijalnim zahtjevima. Zbog ekonomičnog načina proizvodnje (u odnosu na druge metalne materijale) i povoljnih svojstava čelik može poslužiti za raznovrsnu primjenu. Čelik se kao materijal koristi u svim granama industrije, prometu, građevinarstvu, poljoprivredi, obrtništvu kao i svim drugim djelatnostima.

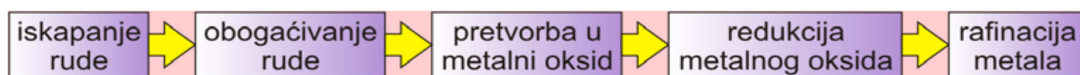
2.METALI

U kemiji se pod metalima podrazumijevaju kemijski elementi ljevog dijela periodnog sustava, koji lako otpuštaju elektrone te formiraju metalne kristalne rešetke i katione u spojevima ionskog tipa. Pod metalima se podrazumijevaju: 1. jednokomponentni metali, s prisutnim pratećim elementima i nečistoćama, te 2. višekomponentne legure – smjese s dominantnim udjelima dva ili više metala.



Slika 1. Primjeri čistih metala i njihovih legura⁴

Metali se dobivaju iz ruda (kemijski spojevi s nemetalima) metalurškim postupcima. U pravilu se dobivanje metala iz ruda odvija u sljedećim koracima:⁵



Slika 2. Dobivanje metala iz ruda

Metali imaju visoka tališta i vrelišta. Dobri su vodiči električne struje i topline. Čvrsti su, plastični, tvrdi i žilavi. Metalni komadi se lako oblikuju u proizvode različitim tehnološkim postupcima kao što su lijevanje, plastična deformacija i spajanje. Uglavnom su postojani u organskim sredinama (ulja, alkoholi), ali ne i u anorganskim sredinama (voda, vodene otopine). Lako se dobavljaju u obliku različitih poluproizvoda (limovi, trake, šipke, cijevi, specijalni profili), jeftini su i lako se recikliraju.⁵ Pogodnim izmjenama sastava i strukture, metali se mogu u širokom opsegu prilagoditi potrebama, npr. granica plastične deformacije kemijski čistog željeza je oko $Re = 10 \text{ N/mm}^2$, a legiranjem sa samo 0,8 % ugljika i pogodnom toplinskom obradom ona se pomiče sve do oko $Re = 2.000 \text{ N/mm}^2$.⁵ Prema osnovnom metalu (komponenta s najvećim udjelom), razlikuju se željezni i neželjezni materijali. Željezni materijali posjeduju brojna pogodna svojstva kao što su: visoka temperatura vrelišta, velika čvrstoća, toplinska i električna vodljivost, lako legiranje

(s elementima kao što su Cu, Co, Ni, Cr), iako lijevanje i zavarivanje, dok su im krhkost pri niskim temperaturama, velika gustoća nepogodna svojstva.

2.1. Željezni materijali – čelici

Prema Europskoj normi EN 10 027-1 nelegirani željezni metali dijele se na ugljične čelike s $< 2 \%$ ugljika i na željezne lijevove s $> 2 \%$ ugljika.⁶ Radi poboljšanja svojstava ugljičnog čelika i željeznih lijevova provodi se legiranje s kromom, niklom, manganom, molibdenom, silicijem, aluminijem itd.

Pojam čelik se tokom vremena znatno transformirao, pa je zato korisno spomenuti današnju definiciju prema europskoj normi EN 10020:2000⁷ „čelik je materijal čiji je maseni udio željeza veći od pojedinačnih masenih udjela ostalih elemenata, pri čemu je sadržaj ugljika manji od 2% , te sadrži i druge elemente“. Svojstva čelika u znatnoj mjeri određuje ugljik kao njegov glavni sastojak. Stoga se čelik može definirati kao željezna slitina s najviše 2% masenog udjela ugljika i nizom drugih elemenata (mangan, krom, silicij, itd.). Primjese u čeliku mogu biti korisne (npr. krom, nikel, molibden) i štetne (npr. sumpor, fosfor). Čelik sadrži oligoelemente (bakar, kositar, arsen itd.) i plinove (dušik, kisik, vodik) koji uglavnom pogoršavaju njegova svojstva. Čelici su u današnjici najvažniji tehnički materijal u proizvodnji i primjeni. Čelici se, nakon lijevanja taline određenog sastava u kalupe oblikuju postupcima deformiranja (prešanjem, valjanjem, kovanjem i sl.) u željeni oblik proizvoda (limovi, trake, šipke, cijevi, itd.). Osnova za veliku upotrebu čelika je mogućnost djelovanja na njegova svojstva zanimljiva za upotrebu i mogućnost njihovog prilagođavanja specijalnim zahtjevima.

2.1.2. Podjela čelika

Podjela čelika u grupe moguće je izvesti na više načina. To su:⁸

- a) prema načinu proizvodnje
- b) prema kemijskom sastavu
- c) prema mikrostrukтури
- d) prema kvaliteti
- e) prema namjeni.

a) Prema načinu proizvodnje čelici se dijele na:

- Bessemerov čelik
- Thomasov čelik
- Siemens-Martinov čelik
- Elektro čelik
- Čelik iz kisikovih konvertera (LD,LDAC,OBM,LWS itd.)
- Čelik dobiven sekundarnom metalurškom obradom(vakumiranje,AOD,CLU itd.).

b) Prema kemijskom sastavu čelici mogu biti:

- zajamčenog ili nezajamčenog izgleda
- ugljični(nelegirani) ili legirani – jednostruko ili višestruko, niskolegirani ili visokolegirani
- prema vrsti legirnih elemenata razlikujemo Cr, Ni, Mn, Si, W, Mo, V-čelike ili Cr-Ni, Cr-No, Cr-Mn, Si-Mn čelike i sl.

c) Prema mikrostrukтури čelici mogu biti:

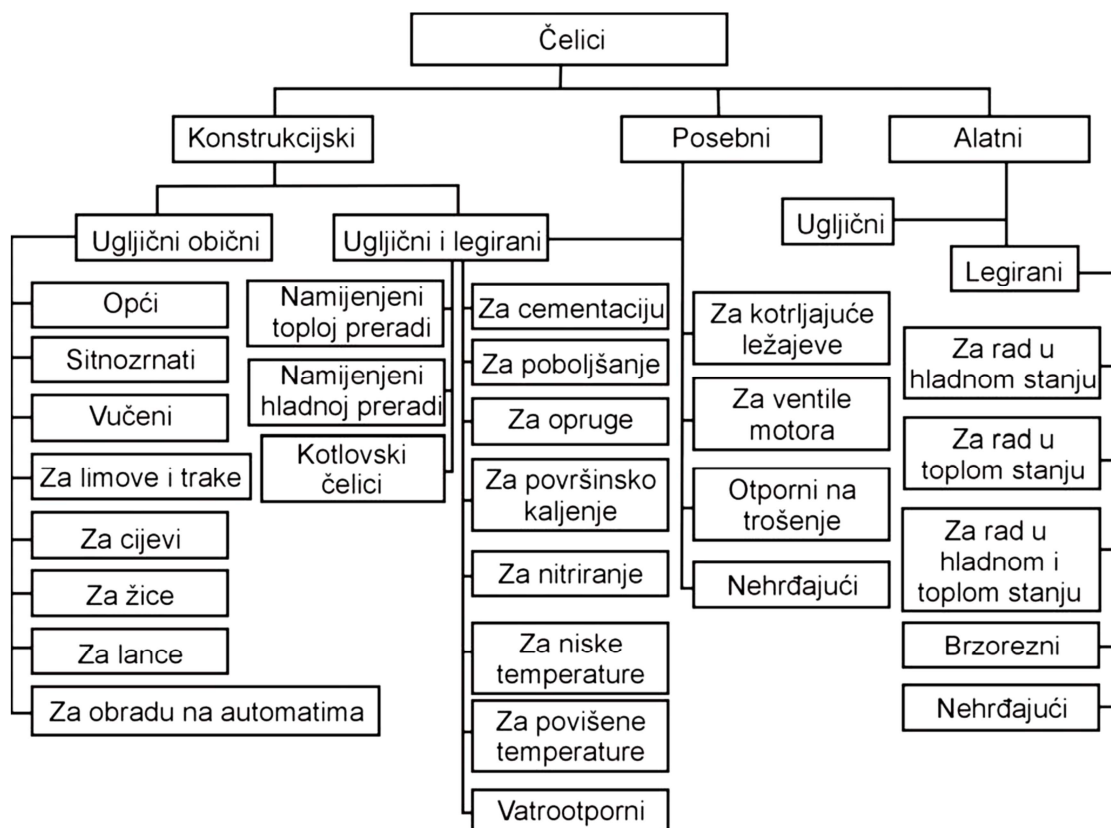
- feritni
- feritno-perlitni
- martenzitni
- austenitni
- ledeburitni
- bainitni
- austenitno-feritni.

d) Prema kvaliteti čelike dijelimo na :

- osnovne
- kvalitetne
- plemenite.

e) Prema namjeni čelike dijelimo na :

- konstrukcijske
- alatne
- čelike s posebnim svojstvima (antikorozijske, vatrootporne, brzorezne itd. (slika 3).

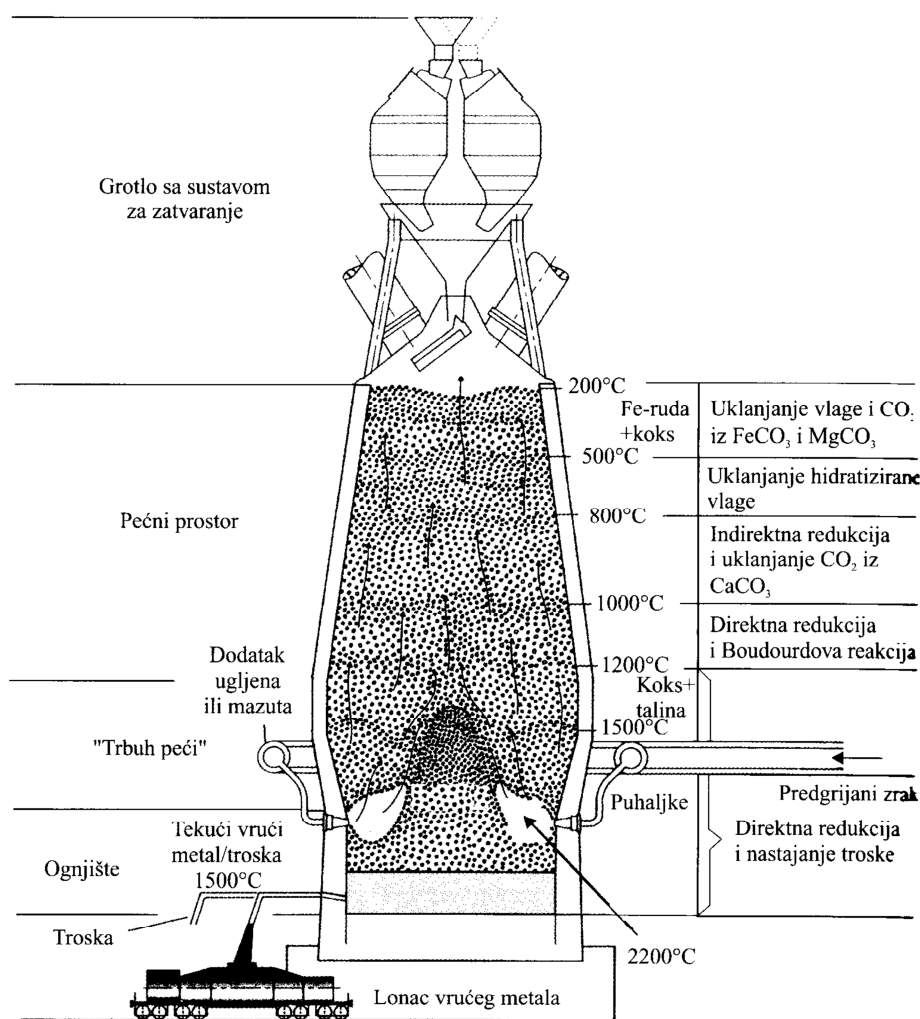


Slika 3. Podjela čelika prema namjeni.⁹

2.1.3. Dobivanje čelika

Najvažnije rudače željeza su magnetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), limonit ($\text{FeO}(\text{OH})$) i siderit (FeCO_3).¹⁰ Ali, rudače željeza nisu čisti oksidi željeza (kako je prikazano kemijskim oznakama), već su pomiješani s oksidima i sulfidima drugih elemenata (Mn, Ti, P, V, Cu, Cr, As, Sb, S) i s jalovinom (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, BaO). Prema tome, rudače željeza se moraju pripremiti za metaluršku preradu, kemijski ili fizikalno, što je zadatak postupaka pripreme rudače.

Redukcijom oksida željeza s koksom, odnosno ugljik(II) oksidom dobiva se sirovo željezo.¹⁰ Postupak dobivanja sirovog željeza odvija se u visokoj peći, koja je prikazana na slici 4:



Slika 4. Shematski prikaz poprečnog presjeka i temperaturni profil visoke peći.¹

Na vrhu peći (tzv. grotlu) nalazi se dvostruko zvono koje omogućuje ubacivanje materijala u peć bez izlaska plinova. Promjer peći proširuje se prema dole kako bi se kompenzirao porast volumena materijala porastom temperature. Na dnu peći skuplja se rastaljeno željezo i troska. Peć se naizmjenično puni slojevima koksa i rude s dodacima. Pri dnu peći izgara koks sa zrakom pri čemu nastaje ugljik(IV) oksid, koji u reakciji s koksom daje ugljik(II) oksid:



Ugljik(II) oksid je glavno redukcijsko sredstvo, a oksidi željeza reduciraju se, najvjerojatnije postupno, ovisno o temperaturi pojedinih zona peći. Pri vrhu peći redukcija najvjerojatnije ide do Fe₃O₄:



U nižim slojevima redukcija ide do FeO:



dok u još nižim slojevima nastaje spužvasto željezo:



Reducirano željezo otapa određene količine ugljika, što je zapravo višak redukcijskog rada kojim mu se u ovisnosti o sadržaju ugljika, snižava talište, otapa dio pratećih elemenata (Mn i Si) i nečistoća (P i S).

Sekundarne reakcije kod proizvodnje sirovog željeza su raspad karbonata i nastajanje troske. Izlučivanje CO_2 iz FeCO_3 i MgCO_3 odvija se kod temperatura oko 800 °C. Kod temperatura 1500 – 1600 °C apsorpcijom spojeva željeza, mangana, magnezija, aluminija i drugih metala nastaje tekuća troska.¹

Proizvod visoke peći je „sirovo željezo“ koje sadrži 92-95% Fe, a ostatak su prateći elementi (Si, Mn, P, S i C). Prema sadržaju silicija u sirovom željezu, razlikujemo bijelo i sivo sirovo željezo. Sivo sirovo željezo sadrži dosta silicija (više od 2%) i vrlo malo mangana (manje od 1%), dok bijelo sirovo željezo sadrži manje od 1% silicija i više od 2% mangana.¹

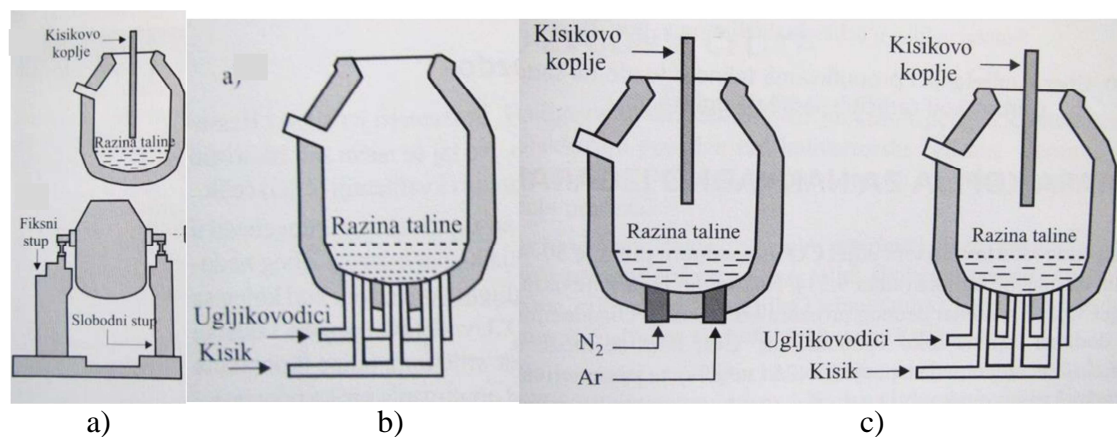
Sirovo željezo se ne može oblikovati (kovati ili ljevati) i predstavlja poluproizvod koji se daljnjim postupcima dovodi do željenog produkta (lijevanog željeza ili čelika), a uzrok tome je visok udio ugljika (3-4%).

Od ukupne proizvodnje sirovog željeza oko 90% se prerađuje u čelik, a ostalih 10 % u ljevove.

Bijelo sirovo željezo se dalje prerađuje oksidacijskim pročišćavanjem u čelik koji se daljnjim postupcima može oblikovati u finalne poluproizvode. Oksidacijsko pročišćavanje je uklanjanje ugljika iz sirovog željeza do sadržaja ispod 2 % C, a vrši se tako da ugljik, koji je otopljen u željezu, reagira s kisikom koji se tokom procesa dovodi u željezo. Stvara se plin CO koji napušta rastaljeni metal uzrokujući vrlo važan fizikalni proces, kuhanje taline, koje uključuje prijenos tvari i energije. Istodobno se uklanjaju i nepoželjni elementi fosfor i sumpor, a odvija se odplinjavanje (uklanjanje N_2 i H_2 što je posljedica izlaganja

visokim temperaturama). Na kraju se provodi proces kojim se uklanja višak otopljenog kisika, koji je služio za oksidaciju ugljika u tekućem željezu (dezoksidacija čelika).

Agregati za proizvodnju čelika imaju različit oblik prilagođen prirodi tehnološkog procesa. Najprije su to konvertori u koje se tehnički čisti kisik (99,5%) dovodi odozgo kroz vodom hladenu cijev u rastaljeno željezo (LD/LDAC-postupci) ili odozdo kroz sapnice dna, zajedno s plinom za hlađenje sapnica (metan, propan) – (OBM/LWS postupci) (slika 5 a) i b)). Kombinirano propuhivanje (slika 5 c)) vrši se propuhivanjem odozgo i odozdo u kisikovom konverteru. Ovaj se postupak, uz ekonomske prednosti, odlikuje još i višom metalurškom fleksibilnošću i bržim približavanjem fizikalno – kemijskim ravnotežama.



Slika 5. Konvertori za proizvodnju čelika s propuhivanjem kisika odozgo a), odozdo b) i kombinirano c)¹

Postoji i obrada u plamenoj peći u kojoj oksidirajuća atmosfera preko troske oksidacijski pročišćava talinu te elektro peći namijenjene uglavnom za preradu čvrstog uložka (čelični otpad, ferolegure) u čelik.

Proizvedeni čelik se prerađuje u finalni proizvod. Ako propisi kvalitete to zahtijevaju, tekući čelik se može podvrći drugostupanjskoj obradi, koju nazivamo još i sekundarna metalurgija (vakuumaska obrada, propuhivanje inertnim plinovima itd). Time se postiže homogeniziranje taline, odstranjivanje vodika, visoki stupanj dezoksidacije, uklanjanje ugljika do ekstremno niskih vrijednosti ugljika manjih od 0,02% itd. Posljednji korak u dobivanju čelika je njegovo skrućivanje u kristalizatorima odnosno kokilama (ingoti), što ima velik utjecaj na svojstva čelika.

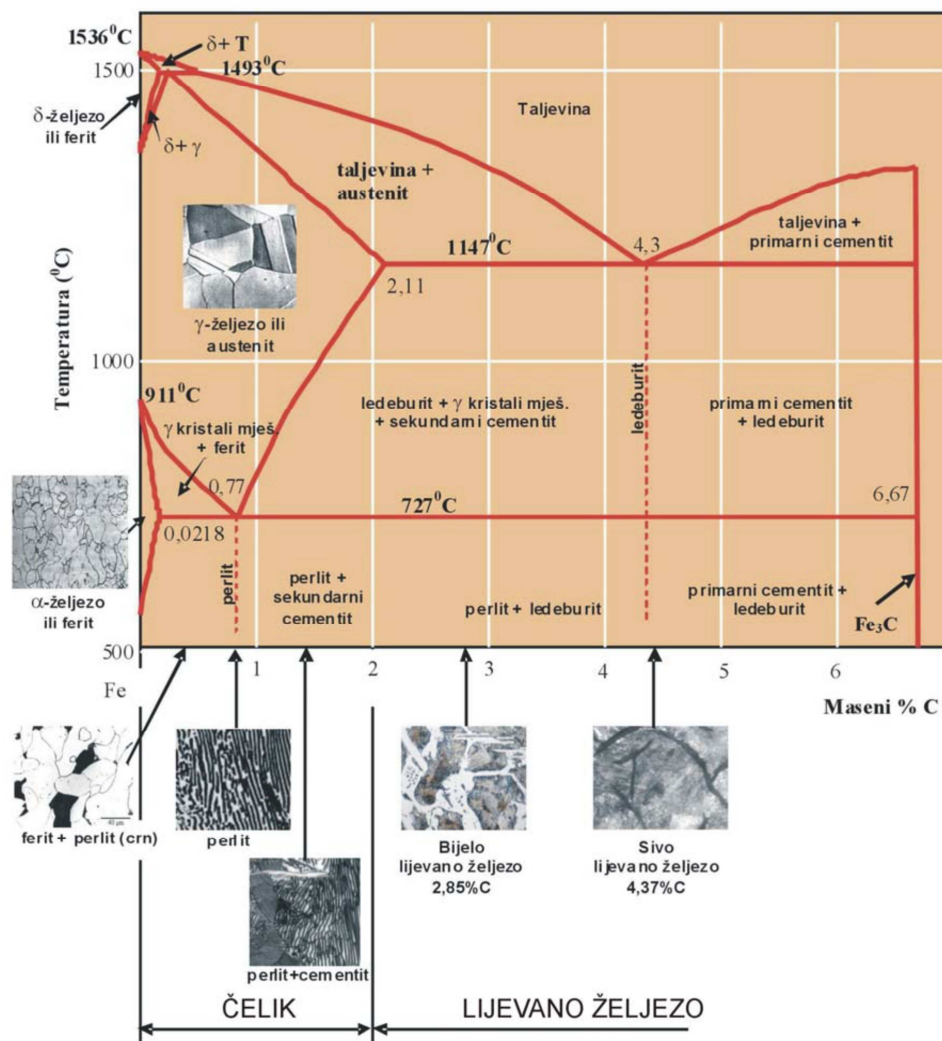
2.2. MIKROSTRUKTURA ČELIKA

2.2.1. Fazne transformacije čelika

Fazne transformacije i stabilnost faza nehrđajućih čelika opisuju se ravnotežnim faznim dijagramima (Fe-Cr dijagramom, Fe- C dijagramom i Fe-Cr-Ni dijagramom). Informacije dobivene iz faznih dijagrama pomažu pri određivanju mikrostrukture ali ih treba uzeti s određenom rezervom zbog prisutnih razlika u kemijskom sastavu i uvjetima ohlađivanja. Neka ograničenja klasičnih faznih dijagrama moguće je otkloniti primjenom moćnih računalnih paketa (ThermoCalc) koji uz pomoć termodinamičkih informacija konstruiraju fazne dijagrame za točno definirane legirne sustave. Dijagram željezo-ugljik jedan je od najvažnijih dijagrama u tehničkoj praksi. Legure Fe-C kristaliziraju prema dijagramu stanja koji ima peritektički, eutektički i eutektoidni dio, (slika 6).¹¹ Željezo je magnetsko, sivo-bijele boje, duktilno, mekano i srednje čvrstoće. Stabilna kristalizacija čistih Fe-C legura može nastupiti samo kod ekstremno sporog hlađenja. Ovisno o temperaturi i sastavu, atomi ugljika u tom slučaju ulaze u rešetku željeza tvoreći tako intersticijske kristale mješance (alfa,gama, ...) ili kristale grafita.

U mikrostrukтури čelika mogu se javiti sljedeće faze i konstituenti (slika 6):

- ferit
- austenit
- cementit
- perlit
- ledeburit
- bainit
- martenzit.



Slika 6. Dijagram stanja Fe-C¹¹

δ-Ferit (δ-Fe)

δ-Fe predstavlja krutu otopinu ugljika u prostorno centriranoj kubičnoj rešetci (BCC) željeza, nemagnetičan je, te se javlja odmah nakon skrućivanja. Njegova maksimalna topljivost ugljika iznosi 0,09% C pri ~1456°C.⁹

Austenit (γ-Fe)

γ-Fe predstavlja intersticijsku krutu otopinu ugljika u površinski centriranoj kubičnoj rešetci (FCC) željeza. Maksimalna topljivost ugljika u gama-Fe iznosi 2,06% pri 1147 °C. Nestabilan je na sobnoj temperaturi, ali se može pod određenim uvjetima dobiti i na sobnoj temperaturi. Tvrdća austenita je 170-220 HB te je vrlo žilav. Austenit ima najmanji specifični volumen u odnosu na sve mikrostrukturne faze čelika.⁹

α -Ferit (α -Fe)

α -Fe predstavlja intersticijsku krutu otopinu ugljika u prostorno centriranoj kubičnoj rešetci (BCC) željeza. Maksimalna topljivost ugljika u α -Fe iznosi 0,025% pri 723 °C i samo 0,008% na sobnoj temperaturi. To je najmekša faza gdje je tvrdoća svega 60 HB.⁹

Cementit (Fe_3C)

Cementit je meta stabilan intersticijski spoj koji sadrži 6,67 mas.% ugljika, tvrd i krhak željezni karbid tvrdoće oko 800 HV koji ako je pravilno rasprostranjen doprinosi porastu čvrstoće čelika.⁹

Perlit

Perlit je eutektoidna smjesa ferita i cementita koja sadrži 0,8% ugljika, te nastaje pri 723 °C vrlo polaganim hlađenjem. Lamelarna struktura perlita sastoji se od bijele feritne osnove ili matrice (koja čini većinu eutektoidne mješavine) i tankih pločica cementita.⁹

Ledeburit

Ledeburit je eutektična mješavina austenita i cementita koja sadrži 4,3 % ugljika te nastaje kod 1147 °C.

Bainit

Kada se čelik hladi brzinom između gornje i donje kritične brzine hlađenja na nižim temperaturama (između temperature stvaranja perlita i martenzita) tada se dobiva struktura sastavljena od ferita i cementita, ali različita od perlita. Ta je međustruktura nazvana bainit. Brzina difuzije atoma ugljika na ovoj temperaturi je jako mala da se atomi ugljika ne mogu pomicati na veće udaljenosti i stvoriti lamele cementita. Zbog toga se umjesto lamela ferita i cementita stvaraju samo lamele ferita na čijim se granicama izdvaja cementit u obliku sitnih, kuglastih čestica.

Martenzit

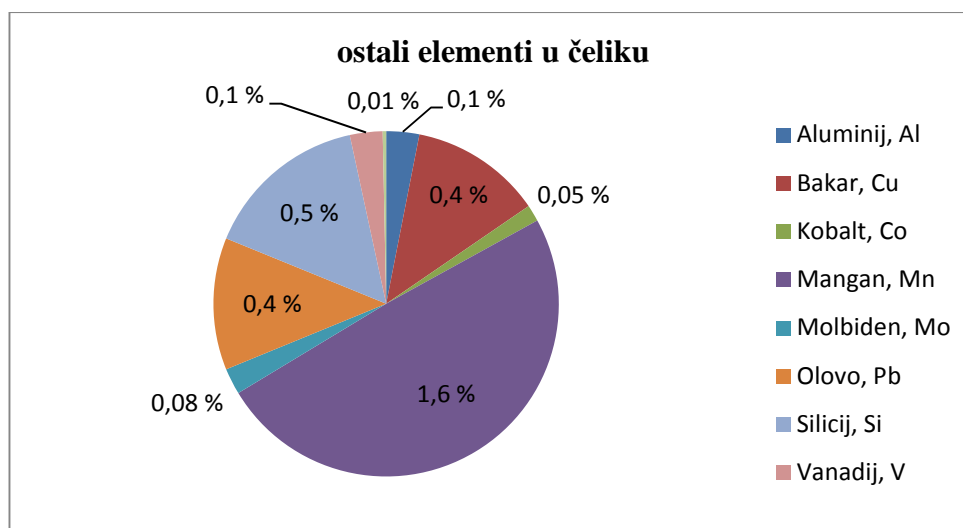
Martenzit je prezasićena kruta otopina ugljika u volumno centriranoj tetragonalnoj rešetci (BCT). Nastaje kada se čelik austenitne mikrostrukture ohladi na određenu, dovoljno nisku temperaturu (M_s - temperatura početka stvaranja martenzita; M_f - temperatura završetka stvaranja martenzita) donjom kritičnom brzinom hlađenja. U mikrostrukтури takvog tzv.

kaljenog čelika, martenzit se javlja u obliku nakupina igličastih kristala, koji se sijeku pod određenim kutovima. Pretvorba je bez difuzije, zavisna samo o temperaturi, a ne i o vremenu (atermička reakcija). Nestabilan je, tvrd (728 HB) i krhak, te je odgovoran za veliku tvrdoću kaljenih čelika. Martenzit ima najveći specifični volumen u odnosu na sve mikrostrukturne faze čelika.⁹

2.2.2. Kemijski sastav čelika

Prema kemijskom sastavu čelici se mogu podijeliti na:⁸

- UGLJIČNI ČELIK: to je vrsta čelika u kojima odlučujući utjecaj na njegova svojstva ima ugljik, a drugih elemenata ima samo u količinama koje nemaju bitnog utjecaja i to: mangan < 0,8% (maseni udio), silicij < 0,6%, nikal < 0,3%, bakar < 0,3%, krom < 0,2%, volfram < 0,1%, molibden < 0,05 %, kobalt < 0,05 %, titan < 0,05% i aluminij < 0,05%.
- LEGIRANI ČELIK: to je vrsta čelika u kojima odlučujući utjecaj na njegova svojstva imaju legirni elementi, tj. oni kemijski elementi koji se namjerno dodaju da bi se postigla određena svojstva. Niskolegirani čelici imaju do 5% dodanih elemenata, a visokolegirani više od 5%.



Slika 7. Ostali elementi u čeliku¹¹

2.2.3. Utjecaj legirnih elemenata na svojstva čelika

Legirani elementi u čeliku se nalaze u malom postotku (3%) i dijele se na poželjne i nepoželjne prateće legirane elemente. Legirni elementi se dodaju iz slijedećih razloga:¹²

- poboljšanje vlačne čvrstoće, bez znatnog sniženja duktilnosti
- povećanje čvrstoće
- očuvanje čvrstoće pri visokim temperaturama
- poboljšanje korozijske otpornosti
- postizanje željene veličine kristalnog zrna
- povećanje otpornosti na habanje.

Poželjni prateći elementi u čeliku su:^{12,13,14}

Ugljik

Budući da je ugljik sastavni dio čelika (maksimalno 2%) ne smatra se legirajućim elementom iako ima najveći utjecaj na svojstva čelika. Porastom udjela ugljika u čeliku raste čvrstoća i granica razvlačenja, a smanjuje se duktilnost i žilavost.

Aluminij

Aluminij se zbog visokog kemijskog privlačenja s kisikom koristi kao dezoksidacijsko sredstvo. Dodatkom aluminija čelik postaje manje osjetljiv prema starenju, te se potpomaže stvaranje sitnijeg zrna. Sposobnošću stvaranja nitrida aluminij predstavlja veoma važan legirajući element za nitriranje (stvara spoj AlN). Također, reakcijom aluminija s niklom ili titanom mogu nastati intermetalni spojevi Ni_3Al i Ni_3Ti .

Bakar

Bakar se rjeđe koristi kao legirajući element jer se pri visokim temperaturama nakuplja ispod površinskog sloja ogorine te uzrokuje površinsku osjetljivost tijekom kovanja ili valjanja (tzv. crveni lom). Dodatkom bakra može se povisiti omjer granica razvlačenja/vlačna čvrstoća, a ukoliko ga ima iznad 0,4% tada omogućava precipitacijsko očvršćivanje. U kotlovskim limovima iz nelegiranih čelika bakar u sadržaju do $\approx 0,35\%$ povisuje postojanost prema atmosferskoj koroziji. Bakar može pozitivno djelovati na postojanost prema djelovanju različitih kiselina ukoliko mu sadržaj ne prelazi 1% (npr. viskolegirani čelici otporni na kiseline).

Bor

Bor u nehrđajućim austenitnim čelicima omogućava precipitacijsko očvršćivanje (povišenje granice razvlačenja i vlačne čvrstoće), ali snižava otpornost prema općoj koroziji. Dodatkom bora se s jedne strane poboljšava prokaljivost nisko i srednje ugljičnih čelika, ali s druge strane pogoršava se njihova zavarljivost.

Kobalt

Kobalt ne stvara karbide ali utječe na sprječavanje rasta zrna pri visokim temperaturama. Zbog poboljšavanja vlačne čvrstoće i postojanosti na popuštanje pri povišenim temperaturama kobalt se dodaje brzoreznim, alatnim i konstrukcijskim čelicima koji su namijenjeni za rad pri povišenim temperaturama. Nepoželjan je u čelicima zadijelove nuklearnih energetske postrojenja jer stvara radioaktivan izotop ^{60}Co .

Krom

Ovo je jedan od najvažnijih legirnih elemenata čelika koji nehrđajućim čelicima daje visoku korozijsku otpornost. Sve vrste nehrđajućih čelika sadrže minimalno 10,5 % kroma, a korozijska otpornost raste povećanjem sadržaja kroma. Krom također povećava otpornost prema oksidaciji čelika na visokim temperaturama i promovira feritnu mikrostrukturu. Krom povećava prokaljivost čelika. Zbog kemijskog privlačenja s ugljikom ima sposobnost stvaranja karbida, te se koristi kod izrade reznih alata. Karbidi kroma povećavaju otpornost na trošenje čime se povećava izdržljivost i trajnost oštice proizvedenog alata. Legiranje kromom utječe na sklonost pojavi krhkosti nakon popuštanja, ali se to može izbjeći dodatnim legiranjem s molibdenom.

Mangan

Mangan se najčešće koristi kao dezoksidator i desulfurizator tijekom proizvodnje čelika. Zbog velikog afiniteta prema sumporu mangan stvara sulfid MnS čime se sprječava negativno djelovanje sulfida FeS . Legiranjem s manganom povećava se prokaljivost čelika, a u nezakaljenim čelicima poboljšava se čvrstoća i žilavost. Dodatak svakih 1% mangana može dovesti do povišenja granice razvlačenja konstrukcijskih čelika za oko 100 N/mm^2 . Čelici poprimaju austenitnu mikrostrukturu, neovisno o sadržaju ugljika, ukoliko je sadržaj mangana veći od 12%.

Molibden

Legiranjem s molibdenom (najčešće u kombinaciji s ostalim legirajućim elementima) povećava se prokaljivost i čvrstoća čelika, a sprječava pojava visoko temperaturne krhkosti popuštanja. Iz tog razloga, konstrukcijski čelici sadrže od 0,2 do 5% molibdena. Molibden je karbidotvorac pa utječe na sitno zrnatost čelika i na otpornost na trošenje (npr. brzorezni čelici). U kombinaciji s kromom molibden povećava otpornost čelika prema općoj i jamičastoj koroziji.

Nikal

Nikal kao legirajući element proširuje područje austenita, te zbog vrlo slabog afiniteta prema ugljiku ne stvara karbide. Legiranjem s niklom može se povisiti žilavost konstrukcijskih čelika kao i korozijska postojanost (uz minimalni dodatak 12% kroma). U precipitacijski očvrnutim (PH) čelicima nikal stvara intermetalne spojeve Ni_3Ti i/ili Ni_3Al . Zbog ekonomskih razloga (visoka cijena) nikal se gotovo uvijek legira u kombinaciji s drugim legirajućim elementima.

Niobij i Tantal

Niobij i Tantal zbog identičnog djelovanja na svojstva dolaze skoro uvijek zajedno kao legirajući elementi u čeliku. Budući su izrazito jaki karbidotvorci uglavnom se primjenjuju za stabilizaciju čelika postojanih na djelovanje kiselina. Niobij pored karbida može stvarati nitride i karbonitride, potpomagati nastanak sitnijeg zrna u čeliku i olakšavati precipitacijsko očvršćivanje. Kao legirajući element niobij se dodaje sili bez dodatka vanadija u zavarljive sitnozrnate čelike povišene granice razvlačenja i čvrstoće (HSLA čelici) te u neke ultra-čvrste PH-čelike.

Olovo

Olovo se koristi kao legirajući element kod čelika za obradu odvajanjem čestica na automatima jer pozitivno utječe na lomljenje strugotine i postizanje čiste obrađene površine. Ispitivanja Tehovnika i suradnika su pokazala da se olovo segregira na granicama zrna prilikom skrućivanja taline i na tim se mjestima mogu pojaviti pukotine za vrijeme tople deformacije čelika.¹⁵

Silicij

Silicij se često koristi kao sredstvo za dezoksidaciju, te kao legirajući element koji povisuje čvrstoću, otpornost prema trošenju i granicu razvlačenja (npr. čelici za

izradu opruga). Budući da silicij izrazito povisuje otpornost prema djelovanju topline neizbježan je legirajući element koji se dodaje vatrootpornim čelicima (do 2,5%).

Titan

Titan zbog svog izraženog afiniteta prema kisiku, dušiku, sumporu i ugljiku djeluje izrazito dezoksidirajuće, denitrirajuće i desulfurirajuće. Vezanjem s ugljikom titan stvara vrlo stabilan karbid TiC pa se zajedno s niobijem i tantalom primjenjuje za stabilizaciju nehrđajućih čelika. Ukoliko se nalazi u većim udjelima može djelovati na precipitacijsko očvršćivanje stvaranjem intermetalnih spojeva Ni_3Ti ili $Ni_3(Ti,Al)$.

El-Faramawy i suradnici su utvrdili da dodatak malih količina titana u tijeku proizvodnje ugljičnih čelika dovodi do smanjenja veličine zrna, povećanja odnosa ferit/perlit a također i do sniženja završne temperature taljenja, što ima povoljan utjecaj na čvrstoću čelika.¹⁶

Vanadij

Dodatkom vanadija kao legirajućeg elementa može se postići usitnjavanje primarnog austenitnog zrna. Budući je vanadij jaki karbidotvorac i nitridotvorac u udjelima iznad 0,4 povisuje otpornost na trošenje stvaranjem stabilnog karbida VC ili V_4C_3 . Sposobnost stvaranja karbida VC ili V_4C_3 iskorištena je pri proizvodnji brzoreznih čelika, te alatnih i konstrukcijskih čelika namijenjenih za rad pri povišenim temperaturama.

Volfram

Volfram kao legirajući element pripada skupini karbidotvoraca. Legiranjem čelika volframom sprječava se rast zrna, a time se posredno utječe i na povišenje žilavosti čelika. Budući da stvara karbide izrazito otporne na trošenje volfram predstavlja nužni legirajući element za brzorezne čelike.

Nepoželjni elementi u čeliku su:

Kisik

Kod niskougljičnih čelika često je povišen maseni udio kisika što dovodi do pojave oksida željeza (FeO). Prisutnost oksida FeO , kao i sulfida FeS , dovodi do pojave „crvenog loma“. Kisik povećava sklonost starenju čelika. Ovisno o raspodjeli i sadržaju kisik može utjecati i na smanjenje žilavosti čelika. Kisik se iz taline može ukloniti dezoksidacijom čelika pri čemu nastaje Al_2O_3 i SiO_2 .

Sumpor

U ovisnosti od načina proizvodnje u čelicima uvijek ostaje 0,005 do 0,006%. Sumpor je glavni element odgovoran za pojavu segregacija (sulfida) u čeliku. Sulfid željeza (FeS) uzrokuje pojavu „crvenog“ i „bijelog loma“ (nastaje pri početnim temperaturama valjanja ili kovanja). Budući da talište sulfida FeS iznosi 985 °C, a topla prerada se provodi na temperaturi iznad 1000 °C, rastaljivanjem FeS dolazi do pojave „crvenog loma“ i smanjenja žilavosti. Zbog toga se čelici s višim sadržajem sumpora ne mogu deformirati u toplom stanju. Štetan utjecaj FeS uklanja se dodatkom mangana i stvaranjem sulfida MnS koji ima znatno višu temperaturu taljenja (1610 °C) od temperature tople prerade čelika. Sumpor se namjerno dodaje u slučaju čelika namijenjenih obradi odvajanjem čestica na automatima. Razlog dodavanja sumpora takvim čelicima je taj što on snižava trenje između predmeta i alatne oštrice te omogućava lakše lomljenje strugotine.

Vodik

Vodik predstavlja nepoželjan (štetan) element u čeliku. Vodik pripada skupini elemenata s najmanjim promjerom atoma pa je brzina difuzije vodika u željezu vrlo visoka, tj. viša od brzine difuzije ugljika. Štetnost vodika se očituje u tome što on snižava žilavost, a da pri tome ne raste čvrstoća i granica razvlačenja. Ukoliko prodre u čelik vodik dovodi do razugljičenja površine čeličnog proizvoda, te razara stabilne karbide (npr. Fe₃C stvarajući metan CH₄) i metalnu vezu između kristalnih zrna.

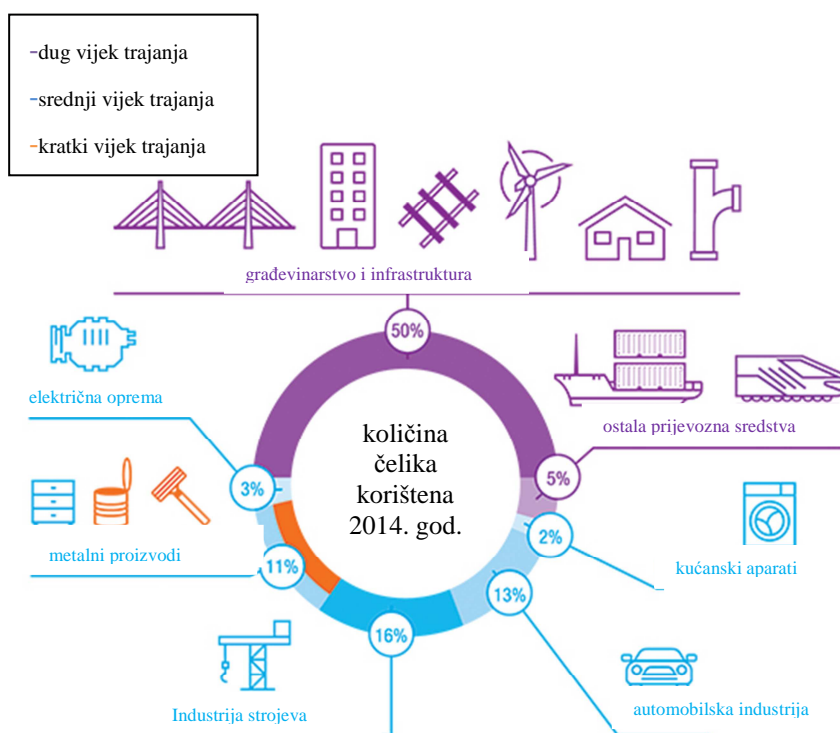
Fosfor

Fosfor je nepoželjna primjesa u čeliku, te njegov maseni udio treba biti što je moguće niži (ispod 0,06%). Fosfor u čeliku tijekom skrućivanja dovodi do pojave primarnih segregacija. Izrazito spora difuzija fosfora u željezu uzrokuje nemogućnost njegove jednolike raspodjele. Nakon prolaska fronte skrućivanja primarni dendritni kristali siromašni su fosforom i legirajućim elementima, dok ostatak taline sadrži fosfor i većinu nemetalnih uključaka. Toplim oblikovanjem se dendritna lijevana mikrostruktura trakasto izdužuje. Poznato je da je fosfor uzročnik krhkosti čelika. Krhkost čelika je izraženija čim je prisutan viši sadržaj ugljika, te što je viša temperatura austenitizacije. U iznimnim slučajevima neki čelici mogu imati povišen sadržaj fosfora radi poboljšanja rezljivosti (npr. čelici za obradu na automatima). Također, ponekad se korozijski postojećim austenitnim čelicima može dodati određena količina fosfora (do

0,1%) koji može povisiti granicu razvlačenja efektom precipitacije. Segregacije fosfora su nepoželjne u čelicima jer predstavljaju štetnu nehomogenost strukture.

2.4. UPOTREBA ČELIKA

Na slici 8 prikazana je upotreba čelika u različitim područjima ljudske djelatnosti.¹⁷ Podaci koji se odnose na 2014. godinu pokazuju da se najveći udio proizvedenog čelika troši na sektor građevinarstva i infrastrukture koji „konzumira“ oko 50 % proizvedenog čelika. Na industriju strojeva i automobilsku industriju otpada oko 30 % godišnje proizvodnje čelika, a zatim slijedi proizvodnja različitih čeličnih proizvoda, ostalih prijevoznih sredstava, te električne opreme i kućanskih aparata.



Slika 8. Upotreba čelika¹⁷

Čelik prema upotrebi možemo razvrstati na:

- konstrukcijske čelike
- alatne čelike
- posebni čelici (mikrokorozijski, vatrootporni, ...)

2.4.1. Konstrukcijski čelici

Konstrukcijski čelici se koriste kod izrade karakterističnih konstrukcijskih dijelova strojeva i uređaja. Najčešće služe za izradu vratila, osovina, zupčanika, nosača opruga, vijaka, poklopaca, ventila, kućišta itd.¹⁸ Kako su strojni i konstrukcijski dijelovi u radu izloženi djelovanju sila, visokih ili niskih temperatura, različitih kemijskih agensa, potrebno je da imaju dobra mehanička ali i fizikalno-kemijska svojstva. Kako strojni i konstrukcijski dijelovi imaju odgovarajući oblik, od konstrukcijskih čelika se traži visoka granica razvlačenja, dobra plastična deformabilnost (radi izbjegavanja pojave krhkog loma), visoka granica puzanja i čvrstoća pri povišenim temperaturama te zadovoljavajuću žilavost.⁹ S obzirom na mehanička svojstva konstrukcijski čelici moraju imati i dinamičku izdržljivost. Pored toga, konstrukcijski čelici moraju biti obradivi odvajanjem čestica (rezanjem), zavarljivi, skloni hladnom oblikovanju (savijanje, štancanje, duboko vučenje) itd. Općenito se konstrukcijski čelici mogu podijeliti na ugljične (nelegirani) i legirane (Tablica 1). Konstrukcijski čelici (nelegirani i legirani koji sadrže $C < 0,60\%$) često se primjenjuju za izradu strojeva i uređaja koji rade u neagresivnim sredinama i pri temperaturama od -25 do $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, kao i za nosive i građevinske konstrukcije.

Tablica 1. Podjela konstrukcijskih čelika s obzirom na kemijski sastav⁹

Ugljični nelegirani čelici	
Opće namjene	Posebne namjene
<ul style="list-style-type: none">• obična kvaliteta• kvalitetni čelici	<ul style="list-style-type: none">• za građevinarstvo• za brodogradnju i željeznice• za kotlove i posude pod tlakom• za karoserijske limove• za cijevi, žice, zakivke• za zavarene lance• čelici za automate• za elektrotehniku

Legirani čelici	
Opće namjene	Posebne namjene
<ul style="list-style-type: none">• za poboljšanje• za površinsko kaljenje• za cementaciju• za nitriranje	<ul style="list-style-type: none">• za opruge• za kotrljajuće ležajeve• za rad pri niskim temperaturama• za ventile• čelici povišene čvrstoće (R_p 0,2 > 360 MPa) (mikrolegirani)

Prema preporuci MIZ-a (Međunarodni institut za zavarivanje), ovi se čelici dijele u skupine osjetljivosti prema krtom lomu. Skupine se označavaju slovima A, B, C, D i E uz postojanje podgrupa ovih skupina.¹⁹

Preporuke za izbor pojedinog čelika za ove skupine su:

- *skupina 0* (bez oznake) - za dijelove izložene slabom statičkom opterećenju.
- *skupina A* - za tanje, statički opterećene metalne konstrukcije koje nisu izložene velikim temperaturnim razlikama i temperaturama nižim od -10°C.
- *skupina B* - za odgovorne konstrukcije gdje ne postoji opasnost od krtog loma, a u slučaju manje odgovornih konstrukcija za sva opterećenja.
- *skupina C* - za odgovorne komplicirane konstrukcije izložene statičkim ili dinamičkim opterećenjima, ali ne i niskim temperaturama. Zbog oblika može biti i zaostalih naprezanja, koncentracije naprezanja i s tim u vezi opasnosti od krtog loma.
- *skupina D* - za odgovorne zavarene konstrukcije koje moraju biti sigurne od krtog loma, npr. konstrukcije s debelim i uklještenim dijelovima, dijelova s diskontinuitetima, konstrukcije s jako izraženim prethodnim hladnim deformacijama (iznad 5%), sve konstrukcije izložene niskim temperaturama (do -30°C), dinamički opterećene konstrukcije s velikim stupnjem iskorištenja dopuštenog naprezanja, za dijelove čiji bilom doveo u pitanje sigurnost i funkciju cijelog objekta.
- *skupina E* - za razne odgovorne oblike i druge elemente u strojarstvo kao osovine, vratila, klipove, zupčanike i sl.

2.4.1.1. Ugljični (nelegirani) konstrukcijski čelici

Ugljični čelici običnog kvaliteta svrstavaju se pretežno prema mehaničkim svojstvima te se koriste za slabije opterećene dijelove strojeva, uređaja, vozila ili za šipke i rešetke (npr. čelik S185). Svi nelegirani čelici običnog kvaliteta primjenjuju se u sirovom stanju (bez toplinske obradbe). Srednje ugljični čelici (0,25-0,60% C) koriste se uglavnom u normaliziranom stanju, a u poboljšanom stanju služe za dijelove manjih presjeka.

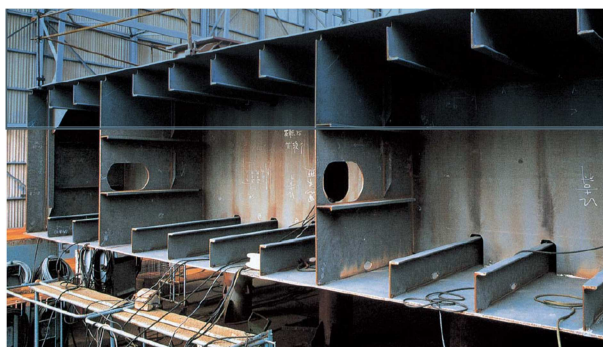
Čelici sa 0,5-0,60% ugljika primjenjuju se za dijelove otporne na trošenje, kao npr. zupčanici, pužni transporter, ekscentri, klinovi. Sitni strojni dijelovi izrađuju se također od srednje ugljičnih čelika isporučenih u obliku limova, traka, žica, vučenih ili hladno valjanih šipki.

Čelici za građevinarstvo uglavnom su meki (niskougljični $C < 0,25\%$) čelici u obliku profila, limova, šipki, žica za armirani beton.



Slika 9. Konstrukcija od građevinskog čelika²⁰

Čelici za brodogradnju su u obliku limova i profila od mekog čelika (zavarljivog), a za željeznicu u obliku posebnih valjanih proizvoda i otkivaka od nisko i srednje ugljičnih čelika (kotači, tračnice, osovine vagona).



Slika 10. Brodograđevni čelik ugrađen u sekciju broda²¹

Karoserijski limovi su čelici s približno 0,1% ugljika, visoke čistoće (P i $S < 0,035\%$), dobro se izvlače i imaju glatku površinu (npr. čelik DC04). Čelici za žice (0,3-1,0% C) služe za čelične sajle, žice kotača (npr. kod bicikla), žice kišobrana, žičane mreže i opruge najvišeg kvaliteta.

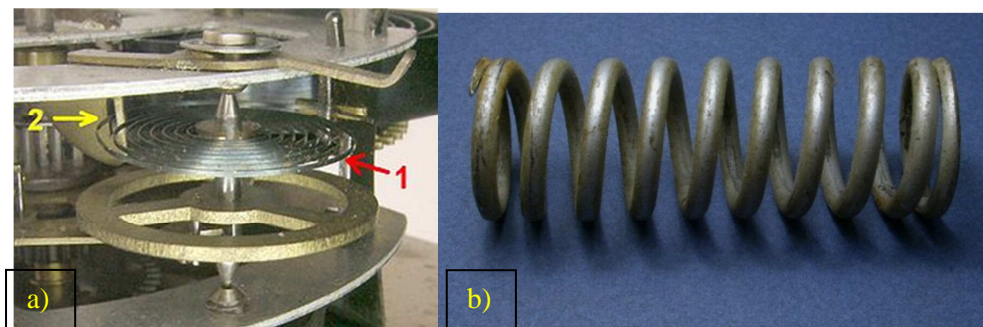
Čelici za automate (valjane ili vučene šipke – npr. čelici 10S20, 45S20) koriste se za izradu sitnih dijelova poput matica i vijaka na automatskim strojevima. To su ugljični čelici s povećanim sadržajem fosfora (do 0,11%), sumpora (do 0,3%) ili olova (0,35%), što im daje lako lomljivu isprekidanu strugotinu. Zahvaljujući olovu postiže se veća brzina rezanja i bolja kvaliteta rezane površine.⁹

2.4.1.2. Ugljični legirani konstrukcijski čelici

Legirani čelici za poboljšanje (0,25-0,60% C) mogu biti:

- manganski (1,20-1,60% Mn) – za osovine vratila, Mn-Si za veće zupčanike;
- kromovi (1-1,5% Cr-Si) - za jako opterećena koljenasta vratila, zupčanike;
- krom-molibdenski (1% Cr; 0,2% Mo) - za sitnije žilave dijelove,
- krom-niklovi (0,6-1,5% Cr i 1-3,5% Ni) - zupčanci mjenjača, dijelovi turbina koji rade na temperaturama do 500 °C.

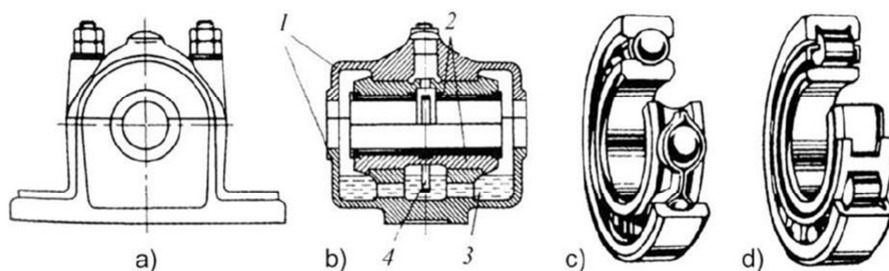
Za površinsko kaljenje koriste se Cr-Mn i Mn-Si čelici sa 0,3-0,5% ugljika. Za cementaciju upotrebljavaju se čelici sa $C < 0,25\%$ i legirani sa Cr, Cr-Mn, Cr-Mo i CrNi. Tako se kromovi čelici (npr. čelik 15Cr3) koriste za bregaste osovine, osovine klipova, vretena i drugih dijelova izloženih trošenju. Slično ovome i krom-niklovi i krom-manganski čelici za cementaciju upotrebljavaju se za izradu zupčanika mjenjača i diferencijala (npr. čelici 15CrNi6, 16MnCr5), a krom-molibdenski čelici za bregaste osovine, zupčanike, kardanske zglobove (npr. čelik 25CrMo4). Čelici za nitriranje (npr. 34CrAlNi7, 34CrAlMo5) postižu traženu površinsku tvrdoću (900-950 HV) sitno dispergiranim nitridima aluminijskog, kromovog i molibdenovog, bez naknadne toplinske obradbe (neophodno je prethodno poboljšanje). Ugljik se ograničava na 0,45% radi sprječavanja stvaranja karbida kroma i molibdena koji imaju manju tvrdoću nego nitridi. Nitriranju se podvrgavaju cilindri motora i pumpi, zupčanci, kalupi za lijevanje pod pritiskom, alati za prešanje, probijači i sl. Čelik za opruge je vrsta konstrukcijskog čelika koji ima glavni zahtjev da pod djelovanjem radnog opterećenja postigne traženu elastičnu deformaciju.²¹ Povećanje opterećenja koje opruga može izdržati postiže se proširenjem područja elastičnosti, tj. što višom granicom razvlačenja i granicom elastičnosti. Povišenje granice razvlačenja može se postići povišenjem masenog udjela ugljika, te legiranjem sa silicijem, manganom, kromom i vanadijem.



Slika 11. a) Spiralna opruga na nemirnici sata, b) tlačna zavojna torzijska opruga²²

Čelici za opruge trebaju imati visoku granicu razvlačenja, zadovoljavajuću istežljivost te odgovarajuću dinamičku izdržljivost (npr. opruge automobila, odbojnici vagona, oslonci temelja strojeva). Posebno se za neke primjene traži otpornost na koroziju i povišene temperature. Tražena svojstva postižu se hladnom deformacijom (valjanje, vučenje) ili toplinskom obradbom. Svojstva elastičnosti poboljšava dodatak 0,15-1,8% silicija, a prokaljivost se kod većih presjeka povećava dodacima 1% mangana ili 1% kroma. Tako se npr. čelik 38Si7 primjenjuje za podloške i opruge, 51Si7 za konične vagonске opruge, spiralne vagonске opruge, 67SiCr5 za spiralne opruge za udarna opterećenja, torzione opruge, opruge ventila, 50CrV4 za najopterećenije opruge vozila.⁹

Čelici za kotrljajuće ležajeve trebaju imati veliku tvrdoću i otpornost na trošenje, sposobnost obradljivosti rezanjem i deformiranjem, dobru prokaljivost uz minimalnu deformaciju. To su uglavnom kromovi čelici s visokim sadržajem ugljika i najviše čistoće (sastava 1% C i 0,50-1,50% Cr). Toplinska obradba se sastoji od kaljenja sa 850 °C u ulju i niskog popuštanja (160 °C).⁹ Na slici 12 shematski su prikazane različite vrste čeličnih ležajeva.



Slika 12. Ležaj a) i b) radijalni klizni, c) kuglični, d) valjkasti;
1. kućište, 2. blazinica, 3. mazivo, 4. prsten za podmazivanje²³

Čelici za rad pri niskim temperaturama sadrže nikal ili mangan i nizak sadržaj ugljika (0,10-0,15%). Pri 3 – 5% nikla temperatura prelaska u krhko stanje je oko -100 °C, a pri 8 – 10% nikla oko -200 °C. Uglavnom služe za izradu transportnih i stacionarnih rezervoara za suhi led (CO₂) ili tekući metan (CH₄). Za rad na još nižim temperaturama (npr. za skladištenje i transport tekućih tehničkih plinova) koriste se austenitni Cr-Ni čelici s niskim sadržajem ugljika ili Cr-Mn-Ni-N-čelici. Čelici za ventile motora spadaju u grupu čelika od kojih se zahtjeva dovoljna čvrstoća na visokim temperaturama, otpornost na stvaranje oksidnog sloja, otpornost na koroziju (posebno prema spojevima olova) i eroziju.²⁴ Od čelika za ventile motora također se zahtjeva jednolikost tehnoloških i fizikalnih osobina, otpornost na habanje - posebno na

stablu ventila - dobra sposobnost klizanja, dobra vodljivost topline i stabilnost strukture, da ne bi došlo do promjena dimenzija i smanjenja žilavosti.



Slika 13. Ventil automobilskog motora²⁵

Izlazni ventil je jedan od najopterećenijih djelova motora, kod kojeg temperatura dostiže vrijednosti i do 900°C. Kod ulaznih ventila temperature su niže, do 500°C, opterećenje je manje, pa se oni mogu izrađivati od niskolegiranih čelika. Međutim, da ne bi došlo do zamjene ulaznih i izlaznih ventila, u većini slučajeva izrađuju se od istog čelika, tj. od čelika za izlazne ventile.

Za ventile motora upotrebljavaju se sljedeće vrste čelika:²⁴

- nelegirani i niskolegirani čelici za poboljšanje (Mn-Si i Si-čelici),
- Cr-Si čelik za poboljšanje sa dodatkom elemenata koji grade tvrde karbide (W, Mo, V),
- feritno-karbidni Cr-Si čelik i
- austenitno-karbidni Cr-Ni čelik sa dodatkom elemenata koji grade tvrde karbide (W, Mo, V).

Za manje opterećene, ulazne ventile mogu se koristiti i obični čelici za poboljšanje, zatezne čvrstoće od 1000 do 1200 MPa (Č1530, Č1730, Č3230 i Č2331).

Za izlazne ventile se najčešće koristi Cr-Si čelik Č4270.

Ventili koji su jako opterećeni, izrađuju se šuplji, kako bi se mogli hladiti. U cilju povećanja otpornosti na koroziju dno ventila se ponekad prevuče tankim slojem legure, koja sadrži 20% Cr i 60-80% Ni. Kromiranje ventila povećava otpornost na koroziju.

Standard EN 10090 obuhvaća karakterizaciju čelika i legura za ventile motora s unutarnjim sagorjevanjem.²⁴

Čelici povišene čvrstoće (mikrolegirani čelici) razvijeni su posljednjih tridesetak godina s ciljem da se smanji masa konstrukcije: mostova, brodova, rezervoara, cisterni, cijevi pod pritiskom i sl.

Prva generacija mikrolegiranih konstrukcijskih čelika temeljena je na C-Mn konstrukcijskim čelicima sa visokim sadržajem C i Mn, kojima su se dodavali elementi V i Nb u stotim dijelovima postotka za smanjenje kristalnog zrna i povećanje napona tečenja i čvrstoće, ali se pogoršavala žilavost i zavarljivost čelika.²⁶ Kod zavarivanja su potrebne prilično visoke temperature pregrijavanja. Ispitivanja svojstva absorbiranog vodika na tim čelicima u agresivnim medijima, pokazala su lošu otpornost na vodikovu krtost i zbog čega dolazi do krkih lomova i na inače vrlo žilavim konstrukcijama. Druga generacija mikrolegiranih konstrukcijskih čelika je projektirana tako da se izbjegnu nedostaci prve generacije. Sadržaj ugljika je smanjen sa 0,20% na manje od 0,10%, a u nekim termo mehanički valjanim i kontrolirano hlađenim čelicima čak ispod 0,05%. Glavni legirajući elementi su Nb, Mo, Cr, Ni i Ti u minimalnim količinama. Ponekad se dodaje i B u tisućitim dijelovima postotka. S intenzivnim usitnjavanjem kristalnog zrna postupkom termo mehaničkog valjanja i ubrzanog kontroliranog hlađenja odmah poslije završetka valjanja, ili ponekad s konačnim poboljšanjem, ovi čelici pored visokih vrijednosti granice razvlačenja i čvrstoće, imaju odličnu zavarivost i sposobnost deformacije na hladno. Ispitivanja utjecaja absorbiranog vodika na tim čelicima u agresivnim medijima potvrdila su dobru otpornost na vodikovu krtost.²⁶

Tehnologija mikrolegiranja omogućila je proizvodnju nove kategorije čelika, koji predstavljaju konvencionalne ugljične čelike s minimalnim dodacima legirajućih elemenata (manje od 0,50%), radi povećanja granice razvlačenja, čvrstoće i tvrdoće. Prvi put je ova tehnika bila primijenjena na čeličnim limovima. Znatno kasnije mikrolegiranje je iskorišteno za proizvodnju šipki da bi se izbjegla toplinska obradba poslije kovanja. Posebno je važna primjena ovih čelika za transportna sredstva gdje smanjenje mase direktno utječe na moguće opterećenje. Trenutno se čelici povišene čvrstoće isporučuju u svim standardnim valjanim oblicima kao što su: limovi, trake, ploče, nosači, šipke i specijalni profili. Za ove čelike karakteristična je anizotropija mehaničkih svojstava, jer se obradljivost deformiranjem i čvrstoća znatno mijenjaju u odnosu na smjer valjanja.⁹

2.4.2. Alatni čelici

Alat predstavlja svako sredstvo kojim čovjek olakšava ili omogućava izvršenje željene radnje bilo neposredno, snagom ruke, bilo posredno snagom nekog stroja. Upotreba raznih alata potječe od samih početaka ljudske civilizacije. Prvi korišteni alati bili su kamena sjekira, kameni nož te svi ostali predmeti koje je čovjek koristio u svakodnevnom životu. Prije 5000 godina započinje upotreba alata izrađenog od meteoritskog željeza. Kasnijim kontaktom u vatri takvog željeza sa sredstvom za pougljičavanje nastaju prvi alati od čelika. Razvoj modernih industrijskih alata doživljava tehnološku revoluciju u drugoj polovici 19. stoljeća. U tom razvoju najvažnije je istaknuti slijedeće godine:⁹

- 1868 g. MUSHET-ov čelik (2% C, 7% W, 2,5% Mo),
- 1898 g. TAYLOR-WHITE-ovbrzorezni čelik (1,85% C, 3,8% Cr, 8% W),
- 1904 g. J. A. MATHEWS - brzorezni čelik s vanadijem,
- 1910 g. razvoj volframovih čelika za topli rad,
- 1912 g. dodatak kobalta u alatne čelike,
- 1930 g. započinje razvoj brzoreznih čelika legiranih molibdenom.

Alatni čelik je plemeniti ugljični ili legirani čelik, s udjelom ugljika od 0,6 % do 2,06 % ili legirani (uglavnom s kromom, volframom, vanadijem, molibdenom, kobaltom), a koristi se za izradu alata. Osnovna svojstva koja alatni čelici moraju posjedovati su otpornost na trošenje (martenzitna mikrostruktura s visokim udjelom karbida) i udarna izdržljivost (žilavost, visoka udarna radnja loma).²⁷ Stručna literatura često navodi i otpornost na popuštanje kao osnovno svojstvo, ali prema nekim autorima to ipak pripada posebnim zahtjevima prema alatnim čelicima za rad pri povišenim temperaturama ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$).²⁸



Slika 14. Različita vrsta alata izrađenog od alatnog čelika²⁷

Proizvodni (ekonomski) zahtjevi i svojstva prema alatnim čelicima su: mogućnost obrade alata odvajanjem čestica, visoka zakaljivost, visoka prokaljivost, zanemariva sklonost pogrubljenju kristalnih zrna prilikom austenitizacije, neznatna promjena dimenzija tijekom

rada, sigurnost s obzirom na pojavu pukotina i lomova tijekom toplinske obrade, neznatna sklonost razugljičenju tijekom toplinske obrade, otpornost na koroziju, mogućnost poliranja, ekonomičnost itd.

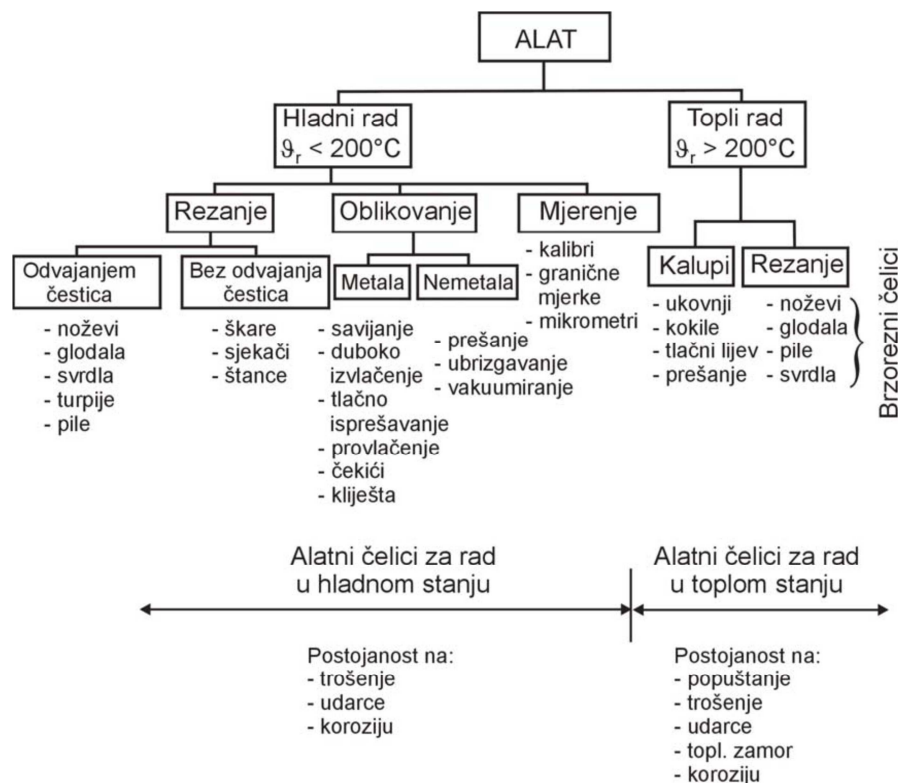
Alatni čelici se primjenjuju u toplinski obrađenom stanju (kaljenje i popuštanje). Zbog traženih svojstava i potrebe zakaljivanja i prokaljivanja alatni čelici u pravilu imaju veći udio ugljika ($>0,6\%$) nego konstrukcijski čelici. Uglavnom se isporučuju u toplovaljanom, hladnovučenom, kovanom ili lijevanom stanju u obliku šipki, traka ili ploča. S obzirom na kemijski sastav alatni čelici mogu biti:⁹

- nelegirani,
- niskolegirani,
- visokolegirani.

Prema radnoj temperaturi i uvjetima primjene alatni čelici se dijele na:

- a) alatne čelike za hladni rad ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- b) alatne čelike za topli rad ($>200\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- c) brzorezne čelike.

Na slici 15 dana je podjela alata i alatnih čelika kao i osnovni zahtjevi koje moraju ispuniti:



Slika 15. Osnovna podjela alatnih čelika⁹

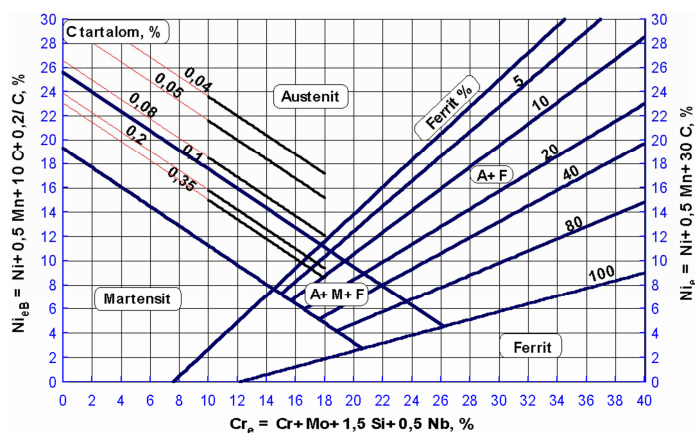
2.4.3. Posebni čelici

Posebni čelici se prema svojim svojstvima i primjeni mogu podijeliti na:⁹

- korozijski postojane (nehrđajuće) čelike
- feritne nehrđajuće čelike
- austenitne nehrđajuće čelike
- austenitno-feritne (dupleks) nehrđajuće čelike
- martenzitne nehrđajuće čelike
- čelike otporne na trošenje
- čelike za rad pri povišenim i visokim temperaturama
- čelike za rad pri niskim temperaturama
- visokočvrste čelike.

2.4.3.1. Korozijski postojani (nehrđajući) čelici

Nehrđajući čelici su razvijeni početkom 20. stoljeća. Nehrđajući čelik je visokolegirani čelik kod kojeg je krom glavni legirajući element. Nehrđajući čelici sadržavaju minimalno 11,7 % kroma, a njegov udio u nehrđajućem čeliku može biti i do 30 %, dok sadržaj ugljika u čeliku mora biti manji od 0,2 %.²⁹ Povećanje njegova udjela povećava čvrstoću i granicu razvlačenja čelika, a smanjuje duktilnost, međutim negativna karakteristika povećanja udjela ugljika je nastajanje karbida kroma, uslijed čega se u okolnom području smanjuje udio kroma u čeliku i time narušava pasivacija i povećava osjetljivost na lokaliziranu koroziju.³⁰ Različiti dodaci legirajućih elemenata utječu na mikrostrukturu, mehanička i korozijska svojstva nehrđajućih čelika. Utjecaj legirajućih elemenata na strukturu nehrđajućih čelika može se vidjeti iz Schaefflerovog dijagrama koji je prikazan na slici 16.



Slika 16. Schaefflerov dijagram koji prikazuje kako struktura nehrđajućih čelika ovisi o omjerima krom i nikal-ekvivalentnih legiranih elemenata³¹

Anton Schaffler je 1949. godine objavio istraživanje pod naslovom „*Constitution diagram for stainless steel weld metal*“, u kojem je povezao udio feritne odnosno austenitne faze s kemijskim sastavom. Osnovna podjela područja Schaefflerovog dijagrama napravljena je ovisno o karakterističnim strukturama pojedinih skupina visokolegiranih nehrđajućih čelika, odnosno austenitu, feritnu i martenzitnu strukturu i njihove međusobne kombinacije. Ucertane su još i linije koje označavaju postotak ferita u čeliku odnosno metalu zavara.

Dijagram je temeljen na spoznaji da se legirajući elementi mogu podijeliti na one koji proširuju područje ferita (ili austenita, pa tako dodatak pojedinih elemenata favorizira nastajanje ferita (Cr, Si, Al, Mo, Ni, Ti, V) ili austenita (Ni, Mn, Cu, N) u strukturi. Schaffler je pri tome odredio ekvivalente kroma i nikla (Cr_E i Ni_E) pomoću kojih se prikazuje djelovanje feritotvornih odnosno austenitotvornih elemenata^(30,32)

$$Cr_E = \%Cr + 1,5 \times \%Si + \%Mo + 0,5 \times (\%Ta + \%Nb) + 2 \times \%Ti + \%W + \%V + \%Al \quad (6)$$

$$Ni_E = \%Ni + 30 \times (\%C + \%N) + 0,5\%Mn + 0,5\%Co + 0,5\%Cu \quad (7)$$

Na ovaj način moguće je uzeti u obzir kombinirani utjecaj različitih elemenata na mikrostrukturu nehrđajućih čelika.

Legiranjem željeza s kromom i s drugim elementima kao što su nikal, mangan, molibden, titan, te sa drugim manje zastupljenim elementima otpornost prema koroziji i mehaničkom naprezanju raste.³³

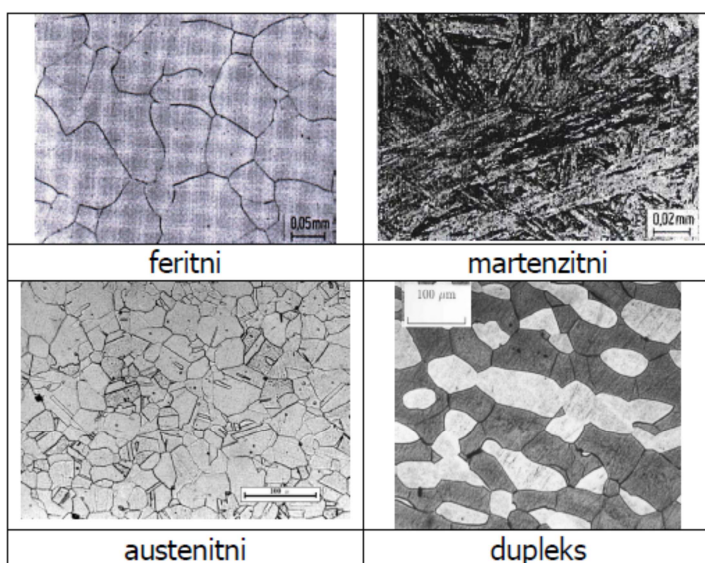
Glavne karakteristike kojima se ističu nehrđajući čelici su visoka korozijska i toplinska otpornost, povoljan odnos čvrstoća/masa, dobrih svojstava kod niskih temperatura, niska magnetna permeabilnost itd.²Korozijska postojanost nehrđajućih čelika postignuta je prirodnim procesom pasivacije – nastajanjem pasivnog oksidnog filma s visokim sadržajem kromovog oksida, koji se formira na zraku, vodi koja sadrži otopljeni kisik i brojnim drugim oksidirajućim sredinama. Nastala zaštitna prevlaka je gusta, kompaktna ali i vrlo tanka i njena je debljina od 1-10 nm. Stupanj zaštite koju pruža pasivni film ovisi o njegovoj debljini, kontinuitetu, prionjivosti, kao i o difuziji kisika i metalnih iona u oksidu. Ako se metalna površina izgrebe ili se na bilo koji drugi način ošteti zaštitni sloj, više kisika će se na tom mjestu vrlo brzo nakupiti i formirati oksid, odnosno oporaviti izloženu površinu, štiteći je tako od daljnje korozije.³⁴

U literaturi se za nehrđajuće čelike koriste različiti nazivi ili skraćenice, pa su tako najčešće:

- INOX (od francuskog *INOXidable* – „neoksidirajući“)
- NIROSTA® (od njemačkog *Nicht Rostender Stahl* – „nehrđajući čelik“)
- SS (od engleskog *stainless* - „bez korozivskih mrlja“).³⁵

Korozivski postojani čelici dijele se prema nastaloj mikrostrukтури na: feritne, austenitne, austenitno-feritne (dupleks), martenzitne te precipitacijski očvršnute čelike koji pripadaju posebnoj skupini visokočvrstih čelika.

Na slici 17 prikazana su karakteristične mikrostrukture pojedinih grupa nehrđajućih čelika



Slika 17. Karakteristične mikrostrukture pojedinih grupa nehrđajućih čelika³⁶

2.4.3.2. Feritni nehrđajući čelici

Feritni nehrđajući čelici sadrže 12 - 30% Cr i nizak sadržaj ugljika. Određena mehanička svojstva su im nešto bolja u odnosu na austenitne čelike (veća čvrstoća, manja istezljivost). Koriste se tamo gdje austenitni čelici ne mogu zadovoljiti zahtjevima. Cijena im je razmjerno niska jer ne sadrže nikal koji je inače u sastavu svih ostalih vrsta nehrđajućih čelika.²⁹ Feritni čelici su korozivski otporni na djelovanje oksidirajućih medija a također su otporni i na djelovanje dimnih plinova koji sadrže sumpor. Nasuprot tome, nisu otporni na djelovanje rastaljenih metala (Al, Sb, Pb), amonijevog bifluorida, barijevog klorida, broma, octene kiseline itd.

Ostala svojstva feritnih nehrđajućih čelika su:²⁹

- magnetičnost
- slaba zavarljivost zbog sklonosti pogrubljenju zrna ($>900\text{ }^{\circ}\text{C}$), skloni pojavi tzv. „krhkosti 475“ pri izloženosti temperaturi $350\text{--}520\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- sklonost stvaranju krhke sigma faze ($520\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- slaba deformabilnost
- dobra obradljivost odvajanjem čestica (bolji od austenitnih čelika),
- loša postojanosti u kloridnim otopinama (npr. morskoj vodi),
- neosjetljivost na pojavu napetosne korozije,
- povećana otpornost na jamičastu koroziju dodatkom molibdena,
- ekonomski prihvatljiviji od ostalih nehrđajućih čelika,
- sklonost lomu pri niskim temperaturama.

Feritni čelici koriste se za izradu dijelova kućanskih aparata, pribora za jelo, dijelova pogona za proizvodnju dušične kiseline, u petrokemijskoj industriji, za izradu autodjelova, okvira prozora, uređaja u mljekarama, pivovarama, itd.²⁹

2.4.3.3. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni čelici zbog svoje izvrsne korozijske otpornosti, dobre obradljivosti, odlične zavarljivosti, dobrih mehaničkih svojstava te estetskih karakteristika, najčešće su korištena vrsta nehrđajućih čelika, te čine preko 70% svjetske proizvodnje čelika.³⁶ Sadrže maksimalno 0,15% C, minimalno 16% Crte ostale elemente kojima se postižu bolja svojstva. Najpoznatiju vrstu ovih čelika čini serija čelika numeričke oznake 300.³⁷ Upotrebljavaju se u svim granama industrije, građevinarstvu, za izradu različitih upotrebnih i ukrasnih predmeta. Osnovni austenitni nehrđajući čelik je UNS S30400 (AISI 304) ili 18-8. To je legura na osnovi željeza koja sadrži 18% kroma i 8,5% nikla, uključujući manje količine ugljika, dušika, mangana i silicija. Od osnovnog 18-8 austenitnog čelika razvijeno je desetak novih legura, koje se temelje na dodavanju različitih postotaka drugih elemenata npr. molibdena i dušika radi bolje otpornosti na koroziju. Njihovu upotrebu donekle otežava mogućnost pojave senzibilizacije prilikom postupka zavarivanja, što može imati za posljedicu pojavu interkristalne korozije, fenomena koji se na zavarenim konstrukcijama javljao često u početnom razdoblju korištenja ovih materijala i ograničavao njegovu širu primjenu. Senzibilizacija se može izbjeći odabirom stabiliziranih čelika niskog sadržaja ugljika. Također su ovi materijali nerijetko podložni i ostalim lokalnim korozijskim fenomenima (rupičasta, napetosna,

korozija u procjepu), pa odabir pojedine vrste, tj. kvalitete austenitnog nehrđajućeg čelika treba pažljivo izvršiti.⁹

Osnovni zahtjevi prema kemijskom sastavu potrebnom da se postigne austenitna mikrostruktura (slika 17) nehrđajućih čelika su:

- maseni udio ugljika treba biti što niži ($<0,15\%$) jer je tada manja opasnost od nastanka karbida Cr_{23}C_6 (odgovoran za pojavu interkristalne korozije),
- maseni udio kroma što viši ($>18\%$) radi povećanja otpornosti na koroziju,
- maseni udio nikla što viši ($>8\%$) kako bi nikal, kao gamageni element, prevladao alfabeno djelovanje kroma i doveo do nastanka austenitne mikrostrukture,
- dodatno legiranje s molibdenom, titanom, niobijem i/ili tantalom koji pospješuju nastanak 5 – 10% delta ferita te djeluju stabilizirajuće na otpornost prema interkristalnoj koroziji,
- povišeni udio dušika (0,2-0,4%) radi povišenja čvrstoće i otpornosti na napetosnu i jamičastu koroziju.

Glavna svojstva austenitnih nehrđajućih čelika su:

- nemogućnost usitnjavanja zrna,
- nemagnetičnost,
- tijekom zavarivanja u njima se javljaju veće napetosti i deformacije nego kod feritnih čelika,
- odlična plastičnost,
- legiranjem s molibdenom, volframom i vanadijem postiže se dobra otpornost prema puzanju pri temperaturama iznad $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- visoka žilavost, oksidacijska i korozijska otpornost,
- visok odnos čvrstoća/masa,
- dobra svojstva pri niskim temperaturama,
- postojana austenitna struktura od „solidus“ temperature do ispod sobne temperature,
- kubično plošno centrirana (FCC) rešetka osigurava visoku deformabilnost,
- nisu skloni povećanju zrna u zoni utjecaja topline tijekom zavarivanja.

Austenitni čelici upotrebljavaju se u kemijskoj i prehrambenoj industriji, brodograđevnoj industriji, građevinarstvu, za izradu medicinskog pribora, spremnika i sl. Na slici 18 dani su primjeri upotrebe austenitnog nehrđajućeg čelika:



Slika 18. Primjena austenitnih čelika

2.4.3.4. Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici

Dupleks čelici posjeduju dvofaznu austenitno-feritnu mikrostrukturu s 40 – 60% ferita. Čelik s 22 – 24% kroma i 6 – 8% nikla pri temperaturi 20 °C, tj. zagrijan do $\approx 1000^{\circ}\text{C}$ sastojat će se od ferita i austenita. Ukoliko su prisutni ostali legirajući elementi tada vrijedi da dodatak molibdena, silicija, titana i niobija djeluje slično kao porast sadržaja kroma, a mangana, bakra, dušika i ugljika kao povišenje sadržaja nikla. Povišenjem temperature iznad 1000°C poraste udio ferita, a smanjuje se udio austenita tako da čelik s 22% kroma i 8% nikla pri 1350°C posjeduje jednofaznu feritnu mikrostrukturu. Primjena dupleks čelika pri povišenim temperaturama je moguća, ali zbog ograničenja primjene na maksimalno $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$ primjena je znatno sužena. Razlog tog ograničenja primjene je pojava „krhkosti 475“ koja se javlja u dupleks čelicima u feritnoj fazi po istom principu kao i kod feritnih čelika. Posljedice izlučivanja pri $475 \pm 100^{\circ}\text{C}$ koje izazivaju „krhkost 475“ mogu se ukloniti gašenjem s $900\text{--}950^{\circ}\text{C}$. Pritom, ferit ima višu granicu razvlačenja, nižu vlačnu čvrstoću i nižu plastičnost nego austenit. U dupleks čelicima ferit predstavlja anodu austenitu, tj. austenit je katodno zaštićen. Kod izrazito visokih naprezanja ferit može biti trajno deformiran tako da napukne austenitno zrno, ali se napuklina ipak zaustavlja na graničnoj površini ferit/austenit te tek na kraju puca ferit. Dupleks čelici pokazuju izrazito povoljnije ponašanje od austenitnih

ukoliko su izloženi djelovanju klorida i sumporovodika. Dupleks čelici se najčešće primjenjuju u industriji nafte i plina (crpke, desulfurizatori, destilatori, desalinizatori, ventili, cjevovodi, pumpe), petrokemijskoj industriji (alati za ekstruziju PVC filma, apsorberi, separatori, izmjenjivači topline), kemijsko-procesnoj industriji (u proizvodnji kiselina, rad s otopinama HF u HNO₃, uređaji za H₂SO₄, sapnice), brodogradnji (osovine propelera, kormila, crpke, grijači, ležajevi), industriji papira (ventili, cijevi regeneracijskih peći, osovine miješala, pročišćavanje vode), transportu (cisterne).

2.4.3.5. Superdupleks čelici

Superdupleks čelici razvijeni su kako bi ispravili nedostatke dupleks čelika. U njima je povećan sadržaj kroma, molibdena i dušik, čime su osigurana izvrsna mehanička svojstva, kao i visoka korozijska otpornost. Posjeduju boju strukturnu stabilnost koja se posebice odnosi na zonu utjecaja topline. Granica razvlačenja im je veća do 550 N/mm². Ova grupa nehrđajućih čelika ima veliku primjenu kao konstrukcijski materijal.²⁹

2.4.3.6. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici imaju povišeni udio ugljika (0,20-1,0%), iznad 13% kroma (do 18%) te mogu sadržavati i do 1,3% molibdena i 2,5% nikla. Optimalna mehanička svojstva i korozijska postojanost ove skupine čelika postiže se kaljenjem na zraku ili u ulju i naknadnim popuštanjem. Martenzitni nehrđajući čelici mogu se podijeliti u dvije podskupine: konstrukcijski (sadrže do ≈0,25% C, poboljšavaju se) i alatni čelici (>0,3% C, nakon kaljenja se nisko popuštaju). Kod konstrukcijskih čelika posebna pažnja se usmjerava prema korozijskoj postojanosti, a kod alatnih postoji dodatni zahtjev prema otpornosti na abrazijsko trošenje. Radi toga alatni čelici imaju dvofaznu mikrostrukturu (martenzit + karbidi) čija je korozijska postojanost niža od jednofazne martenzitne mikrostrukture.

Koriste se za izradu lopatica turbina, valjke za proizvodnju papira, dijelove pumpi, mjerne alate, kotrljajuće ležajeve, itd.²⁹

2.4.3.7. Čelici otporni na trošenje

Prvi austenitni manganski čelik otporan na trošenje koji sadrži oko 1,2% C i 12% Mn (C:Mn=1:10) izumio je Sir Robert Hadfield 1882. godine. Hadfieldov čelik je jedinstven po tome što posjeduje kombinaciju visoke žilavosti i istezanja, s visokim kapacitetom očvršćivanja te dobrom otpornosti na trošenje. Zbog toga je takav čelik vrlo brzo prihvaćen kao vrlo koristan inženjerski metalni materijal ponajprije u području građevinarstva (mehanizacija), rudarstva, industrije nafte i plina, u proizvodnji cementa, za izradu dijelova drobilica, mlinova, bagera, pumpi za transport šljunka i kamena, vojnoj industriji itd. U međuvremenu, predložene su brojne varijacije originalnog manganskog austenitnog čelika, ali samo nekoliko njih je usvojeno kao značajno poboljšanje. Poboljšanje sastava manganskih čelika obično uključuje promjenu sadržaja ugljika i mangana, sili bez dodatnih legirajućih elemenata (kao što su npr. krom, nikal, molibden, vanadij, titanij i bizmut).

2.4.3.8. Čelici za rad pri povišenim i visokim temperaturama

Prema temperaturnom području primjene čelici namijenjeni za rad pri povišenim temperaturama dijele se na:⁹

- ugljične (čelici za kotlovski lim),
- niskolegirane (najčešće dodaju samo molibden ili kombinacija molibdena i kroma te kod nekih vrsta i manje količine vanadija),
- visokolegiranemartenzitne (sadrže oko 1% molibdena i do 12% kroma) i
- visokolegiranemartenzitne čelike (austenitniCr-Ni čelici imaju vrlo visoku temperaturu rekristalizacije (900-1000 °C), pa se mogu dugotrajno primjenjivati pri temperaturama 600 - 750 °C).

2.4.3.9. Čelici za rad pri niskim temperaturama

Poznato je da sniženjem temperature kojoj je čelik izložen može doći do smanjenja duktilnosti, udarne radnje loma, toplinske istezljivosti i vodljivosti, te specifičnog toplinskog kapaciteta. Pri niskim temperaturama primjene čelika može doći do porasta tvrdoće, vlačne čvrstoće i granice razvlačenja. Najopasniju pojava koja se javlja tijekom izloženosti čelika niskim temperaturama predstavlja sniženje žilavosti.

U primjeni se razlikuju tri osnovne skupine čelika za rad pri niskim temperaturama:⁹

- niskolegirani (mikrolegirani) sitnozrnati čelici, čija je niža prijelazna temperatura žilavosti posljedica sitnog kristalnog zrna, dezoksidacije aluminijem i silicijem te više čistoće od klasičnih konstrukcijskih čelika,
- čelici za poboljšanje, legirani s 1,5 – 9% nikla, koji pospješuje stvaranje sitnijeg zrna i vrlo žilavog Fe-Ni martenzita nakon kaljenja,
- austenitni čelici Cr-Ni, Cr-Ni-N (Nb, Ti), Cr-Ni-Mo-N i Cr-Mn-Ni-N, koji i blizu apsolutne nule imaju zadovoljavajuću žilavost.

2.4.3.10. Visokočvrsti čelici

Pored postizanja visoke vlačne čvrstoće i granice razvlačenja, visokočvrsti čelici moraju posjedovati i visoku žilavost, visoku dinamičku izdržljivost, otpornost na koroziju, čvrstoću pri povišenim i visokim temperaturama, potpunu prokaljivost (95% martenzita u jezgri), laku obradljivost odvajanjem čestica, sposobnost zavarljivosti i toplinske obrade. U pogledu mikrostrukturnih zahtjeva nastoji se dobiti sitnozrnatu homogenu mikrostrukturu, uz izbjegavanje lokalnih heterogenosti (makrosegregacije, kristalne segregacije, uključci). Heterogenost u atomarnom i submikroskopskom području je poželjna radi jednoličnog usporavanja gibanja dislokacija.

Visokočvrsti čelici se mogu podijeliti u sljedeće skupine:⁹

- niskolegiraniniskopopušteni čelici,
- visokolegirani (Cr-Mo-V) visokopopušteni čelici,
- korozijski postojani precipitacijski očvrsnuti čelici,
- termomehanički obrađeni čelici,
- hladno oblikovani nelegirani ili niskolegirani čelici,
- maraging čelici.

2.5. Korozijska metala

Korozijska je proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima.^{6,38} S termodinamičkog stajališta korozijska je prijelaz materijala u stabilnije stanje. Najzastupljeniji metalni konstrukcijski materijal je čelik. Čelične konstrukcije izložene su tijekom radnog vijeka različitim korozijskim sredinama kao što su atmosfera, morska i slatka voda, industrijske vode, različitim kemikalijama i plinovima. Prema statistici Švedskog instituta za korozijsku, od korozijske je u 33 godine propalo 44 % ukupno proizvedenog željeza.⁶

Na pojavu i intenzitet korozijskih procesa mogu utjecati različiti čimbenici koji se mogu podijeliti na kemijske, fizikalne, biološke i električne čimbenike. Kemijski čimbenici koji uvjetuju korozijsku mogu biti: otopljeni plinovi (O_2 , SO_2), ravnoteža karbonata, sadržaj otopljenih soli, pH vrijednost. U skupinu bioloških čimbenika spadaju: obraštanje, potrošnja kisika i ugljičnog dioksida. Temperatura također utječe na brzinu korozijske. Zagrijavanjem se, zbog povišenja energetske razine i ubrzanja difuzije snižavaju prenapon, odnosno koncentracijska polarizacija, a uz to raste i vodljivost elektrolita što ubrzava korozijsku.

Znatan utjecaj na brzinu korozijske ima i relativna brzina strujanja elektrolita u odnosu prema metalima. Povećanje ove brzine načelno ubrzava korozijsku smanjujući koncentracijsku polarizaciju. Pri vrlo velikim brzinama pojavljuje se erozija ili čak kavitacija. Ove pojave dodatno razaraju metal i eventualno prisutne pasivne filmove ili slojeve korozijskih produkata na površini metala.³⁸

2.5.1. Korozijska čelika

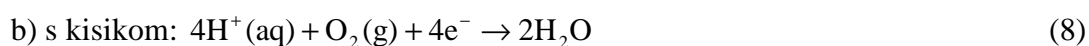
Ugljični čelici sadrže do približno 1,0% C, a sadržaj ostalih legiranih elemenata je općenito manji od 2%. Unatoč relativno ograničenoj otpornosti na korozijsku, vrlo velike količine ugljičnog čelika se koriste za različite namjene. U pravilu, niskougljični čelici (od 0,08 do 0,28% C) su otporniji na korozijsku u odnosu na ugljične čelike s većim sadržajem ugljika. Dva faktora su potrebna za početak korozijske niskougljičnog čelika u prirodnim sredinama: voda i kisik. Također brojne varijable mogu utjecati na proces korozijske ugljičnih čelika. Na primjer, uzorci ugljičnog čelika koje su u potpunosti uronjeni korodiraju brže ako kapljevina struji oko njih u odnosu na mirujuću otopinu. Također korozijska ugljičnog čelika je sporija ukoliko su čelični dijelovi potpuno uronjeni u kapljevinu u odnosu na nepotpuno uronjene čelične dijelove ili dijelove koji su periodično izloženi ciklusima sušenja i vlaženja.³⁹

U atmosferi, vodi i vodenim otopinama soli te u tlu ugljični čelici korodiraju i pri tome na njima nastaje rahla vlažna smjesa oksida, hidroksida i oksihidrata divalentnog i trovalentnog željeza (hrđa) koja nema zaštitna svojstva.³⁸ Njena boja varira od žute preko crvene i smeđe do crne, pri čemu svjetlija nijansa odgovara većem sadržaju vlage. Rđanje obično teče kao neravnomjerna opća korozija uz kisikovu depolarizaciju, a također u početnom stupnju nastaju i lokalna žarišta korozije ispunjena elektrolitom i prekrivena nakupinama hrđe (tzv. korozijski čvorići ili tuberkuli).

Do korozije čelika dolazi uslijed odvijanja anodne oksidacije željeza prema reakciji:



Uz odvijanje odgovarajuće katodne reakcije prikazane jednačbama (7) i (8).



Uz ove primarne elektrodne reakcije često teku i sekundarne reakcije koje također utječu na brzinu i tok cjelokupnog procesa. Tako će, pri koroziji čelika u prisutnosti kisika, pri pH > 2, teći sekundarna reakcija:³⁸



Ovaj proces stimulira koroziju jer sprječava gomilanje Fe^{2+} iona uz anodu umanjujući time njenu koncentracijsku polarizaciju.

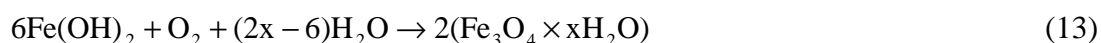
Pri koroziji čelika u prisutnosti kisika pri $2 < \text{pH} < 5,5$ talože se oksid-hidroksidi, hidratizirani oksidi i hidroksidi divalentnog i trovalentnog željeza različitim procesima od kojih jedan odgovara jednačbi:



Ako je pH > 5,5 najprije se taloži željezo(II) hidroksid:

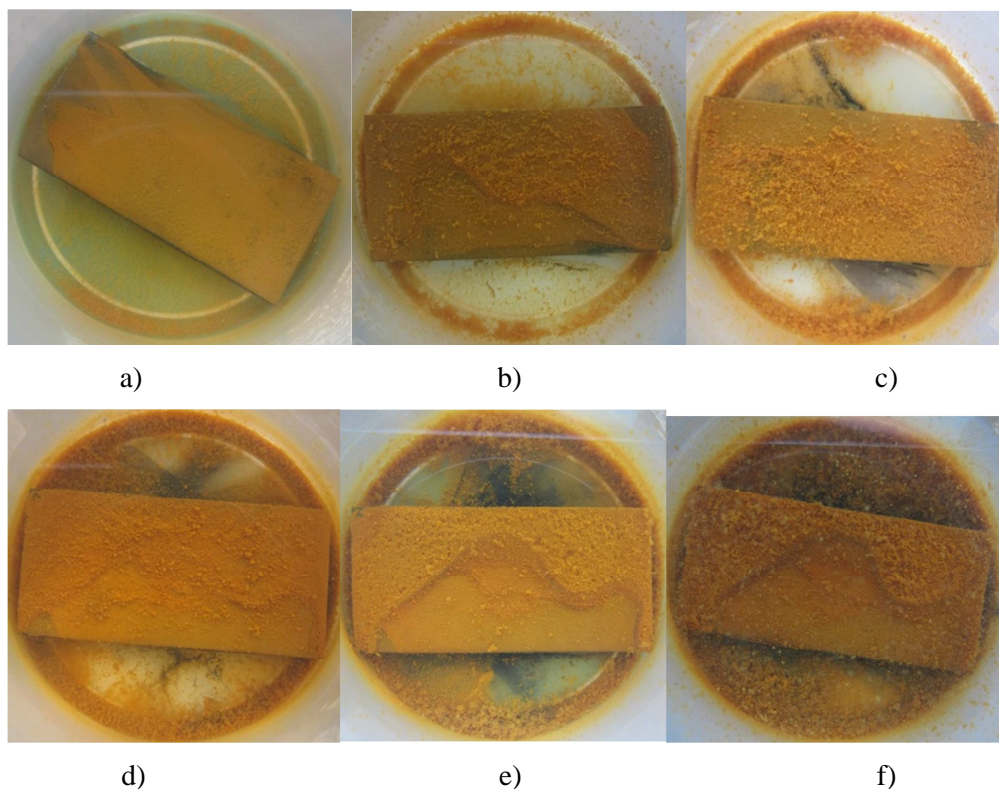


Koji u prisutnosti kisika oksidira prema jednačbama:



Smjesa oksid-hidroksida, hidratiziranih oksida i hidroksida željeza nastala ovim i srodnim reakcijama naziva se hrđom, čiji sastav se može izraziti formulom $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \times y\text{FeO} \times z\text{H}_2\text{O}$.³⁸

U deioniziranoj vodi, dolazi do opće korozije čelika u relativno kratkom vremenu, što se može vidjeti na sljedećoj slici:⁴⁰



Slika 19. Čelični uzorak uronjen u deioniziranu vodu nakon a) 48 h, b) 72 h, c) 144 h, d) 216 h, e) 312 h i f) 480 h.⁴⁰

Vidljivo je da je već nakon 48 sati po uranjanju površina čelika u potpunosti prekrivena žućkasto-narančastim slojem korozivskih produkata koji su labavo vezani uz površinu. Slična zapažanja utvrđena su ispitivanjem korozije ugljičnog čelika u mekoj i vodovodnoj vodi.⁴¹

Čelik i željezo otapaju se u kiselinama ($\text{pH} < 4$) uz vodikovu depolarizaciju. U jako koncentriranim oksidirajućim kiselinama željezo i čelik se pasiviraju uz opadanje brzine korozije. U HCl otopinama brzina korozije raste s koncentracijom kiseline.⁷

Glavna je prednost nehrđajućih čelika u odnosu na ugljične čelike mogućnost trajnog pravog pasiviranja u mnogim sredinama, što je uvjetovano visokim sadržajem kroma.³⁹

Pasivno stanje je stanje povećane korozivske otpornosti metala ili legura uzrokovano usporavanjem anodnog dijela procesa.⁴² Metal je pri tome najčešće prevučen neporoznim slojem koji onemogućava njegovo daljnje otapanje.

Oksidni film na površini nehrđajućih čelika nastaje spontano, prirodnim procesima oksidacije u sredinama koji sadrže dovoljno kisika. Iako izuzetno tanak, približno 1-10 nanometara i oku nevidljiv, ovaj zaštitni film čvrsto prianja i kemijski je stabilan u uvjetima koji osiguravaju dovoljnu količinu kisika na površini. S obzirom na prirodu i spontano formiranje, zaštitni oksidni film, ima i vrlo važno svojstvo samo obnavljanja -

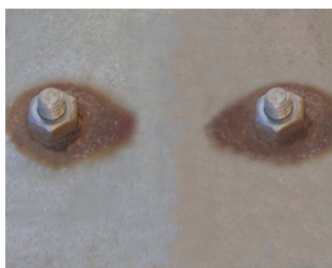
čak i kada se npr. u postupcima mehaničke strojne obrade, ukloni s površine, u sredinama s dovoljno kisika, gotovo trenutno, sam će se obnoviti.



Slika 20. Prikaz mehanizma samo obnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini.³⁶

Oksidni film na površini metala djeluje kao barijera između metala i agresivne okoline.³⁴ Stupanj pasivacije ovisi o udjelu kroma i vrsti agresivnog medija. Smatra se da s povećanjem sadržaja kroma u površinskom oksidnom filmu nehrđajućeg čelika raste i njegova otpornost prema lokaliziranim oblicima korozijskog napada.^{38,43-45} Molibden u kombinaciji s kromom vrlo je djelotvoran za stabilizaciju pasivnog filma u prisustvu kloridnih iona, pa povećava otpornost nehrđajućih čelika prema jamičastoj koroziji.⁴⁶ Unatoč visokoj korozijskoj otpornosti kod nehrđajućih čelika mogu se javiti slijedeći oblici korozijskog napada:⁴⁷

- *Opća korozija* koja se može javiti u uvjetima koji su pogodni za otapanje površinskog oksidnog filma, a onemogućuju nastajanje novog oksidnog filma. Primjer je izlaganje feritnog nehrđajućeg čelika koncentriranoj vrućoj sumpornoj kiselini.
- *Galvanska korozija* se javlja kada su dvije različite vrste čelika u dodiru izložene utjecaju elektrolita. U slučaju nehrđajućih čelika, čelik veće korozijske otpornosti biti će katoda dok će manje kvalitetan nehrđajući čelik biti anoda i doći će do njegovog otapanja.

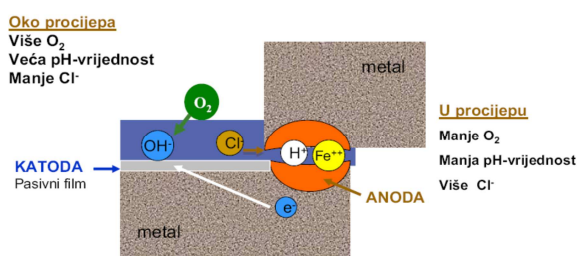


Slika 21. Primjer galvanske korozije čelika⁴⁸

- *Jamičasta (pitting) korozija* je oblik lokaliziranog korozijskog napada koji dovodi do prodiranja korozije unutar nehrđajućeg čelika uz beznačajan gubitak mase. Ovaj oblik korozijskog napada povezan je s nehomogenostima površinskog oksidnog filma, koji može biti neko mehaničko površinsko oštećenje, uključak ili oštećenje površinskog filma djelovanjem kemikalija koje ga otapaju. Kloridni ioni su najčešći agens koji dovodi do pojave jamičaste korozije nehrđajućih čelika. Jednom kada se formira jamica elektrolit

unutar jamice je značajno agresivniji u odnosu na okolni elektrolit što dovodi do daljnjeg brzog otapanja metala. Stabilnost oksidnog filma prvenstveno je ovisna o udjelu kroma i molibdena. Male količine drugih legiranih elemenata također mogu imati utjecaja na jamičastu koroziju ukoliko dovode do nastajanja uključaka u površinskom filu (npr. sulfida), koji mogu djelovati kao centri jamičaste korozije.⁴⁷

○ *Korozija u pukotini* može se smatrati intenzivnijim oblikom jamičaste korozije, do koje dolazi zbog razlike u koncentraciji kisika izvan i unutar pukotine, uslijed čega unutrašnjost pukotine postaje anoda i otapa se dok je čelik oko pukotine katoda. Shematski prikaz odvijanja korozije u pukotini prikazan je na slici 22.



Slika 22. Shematski prikaz odvijanja korozije u pukotini

Nehrđajući čelici većeg udjela kroma i mangana otporniji su na koroziju u pukotini.

○ *Napetosna korozija* je oblik korozijskog napada u kojem kombinacija materijala, prisutnih vlačnih naprezanja i značajke medija dovode do pojave pukotina na materijalu. Napetosna korozija je vrlo složena pojava podložna utjecajima brojnih čimbenika, a napreduje transkristalno (izravno se širi kroz kristal) ili interkristalno. Ovaj tip korozije javlja se najčešće na hladno deformiranim djelovima konstrukcija, jer tamo zaostaju naprezanja, ili u okolini zavarenih spojeva gdje su veća zaostala naprezanja i strukturne promjene. Austenitni Cr-Ni čelici posebno su osjetljivi na ovaj tip korozije.³⁶

2.5.2. Metode zaštite od korozije čeličnih konstrukcija

S obzirom da je čelik danas dominantan konstrukcijski materijal koji se koristi u svim područjima ljudske djelatnosti, konstrukcije od čelika bivaju izložene različitim agresivnim medijima koje mogu dovesti do pojave korozije i do smanjenja vijeka trajanja konstrukcija. Kako bi se konstrukcije zaštitile od negativnog djelovanja okoline provode se postupci površinske zaštite, a najčešći načini zaštite čeličnih konstrukcija od korozije su:⁶

- zaštita prevlakama i premazima
- zaštita obradom korozijske sredine
- elektrokemijska zaštita.

Dominantni načini zaštite čeličnih konstrukcija temelje se na sprječavanju dodira između konstrukcijskog materijala i okoline stvaranjem djelotvornog međusloja (prevlačenje, premazivanje, plastificiranje i sl.), čija debljina i sastav ovise o eksploatacijskim uvjetima i vrsti čelika.

Zaštita metala organskim premazima jedan je od najrasprostranjenijih postupaka zaštite u tehnici, čak 75 % metalnih površina zaštićeno je premazima. Jedan od osnovnih razloga tome je relativno niska cijena premaza u odnosu na druge metode zaštite od korozije.

Premazi se, osim u zaštitne svrhe, nanose i zbog poboljšanja estetskog izgleda metalne površine (dekorativni premazi) pa tako postoje bezbojni i različito obojeni premazi, zatim mutni, sjajni i mat premazi, a moguće je postići i dojam sjajnog ili kovanog metala. Postoje i razni specijalni premazi raznolike funkcije, kao na primjer: premazi za električnu izolaciju, kitovi, premazi za označavanje, antivegetativni premazi za zaštitu podvodnih konstrukcija, protupožarni premazi itd.⁴⁹



Slika 23. Zaštita od korozije primjenom premaza⁴⁹

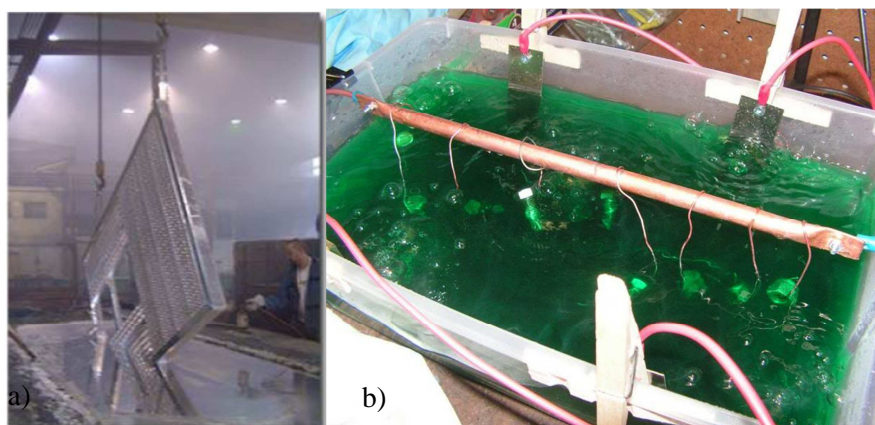
Metalne prevlake nanose se na površinu čeličnih konstrukcija ne samo zbog zaštite metala od korozije već i u svrhu promijene nekih fizikalno-mehaničkih svojstava površine kao tvrdoće, čvrstoće, dekorativnosti i dr.

Među postupcima nanošenja metalnih prevlaka tehničko značenje imaju metode:

- vrućeg uranjanja,
- difuzijske metalizacije,
- metalizacije prskanjem,
- fizikalne i kemijske metalizacije iz parne faze,
- metode oblaganja (platiranja, navarivanja),
- galvanotehnike,

- ionske izmjene i
- katalitičke redukcije.

Ovisno o namjeni, površine čelika najčešće se prevlače cinkom, kositrom, bakrom, niklom i kromom. Pocinčavanje i kositrene najčešće se vrše postupkom vrućeg uranjanja, pri čemu se čelični predmeti uranjaju u talinu cinka ili kositra, a skrućivanjem taline nastaje odgovarajuća prevlaka. Pobakrivanje, niklovanje i kromiranje najčešće se vrše elektroplatiranjem – obradom čeličnih predmeta u elektrolitu uz primjenu električne struje, pri čemu se čelični predmeti spajaju s negativnim polom istosmjerne struje, tj. kao katode dok se s pozitivnim polom izvora istosmjerne struje spaja anoda – najčešće metal koji tvori metalnu prevlaku. Elektrolit sadrži jedan od spojeva metala koji daje prevlaku uslijed redukcije hidratiziranih metala na katodi.



Slika 24. Zaštita čeličnih predmeta a) vrućim pocinčavanjem⁵⁰ b) niklovanjem⁵¹

Nemetalne anorganske prevlake nanose se mehanički i kemijski, a glavne značajke prevlaka kao i postupaka nanošenja dane su u tablici 2:

Tablica 2. Postupci nanošenja, metode i glavna svojstva anorganskih nemetalnih prevlaka⁵²

postupak	prevlake / podloge	metoda prevlačenja	značajke postupka i svojstva prevlaka
emajliranje	borosilikatno staklo na niskougljični čelik	obično dvoslojno; mokro: uranjanje u vodenoglinenu kašu, prelijevanje i prskanje; sušenje, pečenje; suho: puder na vrući sivi lijev (za pokrovni sloj)	skupi uređaji; lijepe, glatke, tvrde, ali krhke prevlake; korozijski otporne (osim u HF); na čeliku i Al do 0,2 mm; na sivom lijevu do 2 mm; za procesnu opremu deblje (višeslojno)
bruniranje	Fe-oksidi na ugljične čelike	izlaganje vrućoj lužini s oksidansima, vrućem zraku, oksidativnim talinama itd.	crna ili tamnosmeđa prevlaka, najčešće debela do 2 μm , porozna, upija svjetlo; bolje štiti impregnirana strojnim uljem; prikladno za optičke uređaje i vojnu opremu
fosfatiranje	netopljivi metalni fosfati na ugljični čelik, Zn i Al	uranjanjem ili prskanjem pomoću fosfatno-kisele otopine topljivih Zn-, Mn- i Fe-fosfata pretvorbom u netopljive	nestabilne otopine; sive prevlake; lako fosfatiranje (<1 μm) izvrsna priprema za bojanje; teško fosfatiranje (> 3 μm) uz maziva protiv korozije i abrazije; prevlake čvrsto prijanjaju
kromatiranje	kromati Zn, Cd, Cr i Mg na prevlakama Zn i Cd te na Mg legurama	uranjanje u kiselu otopinu kromata; za Mg-legure i elektrolizom (anodno)	na Zn i Cd bezbojni, žuti i zeleni filmovi (0,1-1 μm); na Mg-legurama kemijski do 5 μm , anodno do 20 μm ; štiti od atmosferske korozije

Jedan od načina zaštite čeličnih konstrukcija je i primjena inhibitora korozije. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskoga ili organskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Prema načinu djelovanja, inhibitori se dijele na anodne, katodne i miješane (anodno-katodne), prema tome djeluju li na ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju oksidansa (katodnu reakciju) ili na oba navedena procesa.⁴⁹ Kao djelotvorni inhibitori korozije različitih vrsta čelika pokazali su se propargil alkohol^{53,54} tiazoli,⁵⁵ benzotriazoli^{56,57}, cerij klorid i natrij glukonat⁵⁸ i drugi spojevi. U novije vrijeme intenzivno se istražuju netoksični inhibitori korozije, osobito ekstrakti i spojevi koji se mogu dobiti iz biljnog materijala.⁵⁹⁻⁶²

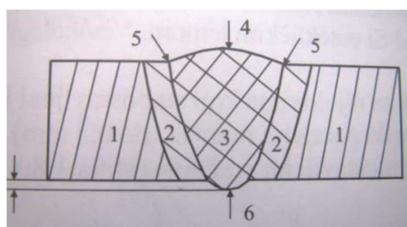
Hlapivi inhibitori korozije (VCI, engl. *volatile corrosion inhibitor*) čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije. To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom (izravno isparavanje čvrste faze) učinile nekorozivnim okolni zrak ili neki drugi plin. Koriste se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti). Isparavanjem, VCI-i putuju prema svim dijelovima metalne površine te je pokrivaju. Pri dodiru s metalnom površinom, para VCI-ja se kondenzira u tanki monomolekularni film koji putem ionskog djelovanja štiti metal.^{6,49}

2.6. Spajanje čeličnih konstrukcija

Spajanje je način obrade kod kojeg se željeni proizvod dobije spajanjem dvaju ili više dijelova u jednu cjelinu. Spajanje metala provodi se različitim tehnikama. Podjele tehnika spajanja su brojne, a ovise o postupku razmatranja. Postoje nerastavljivi (zakivanje, zavarivanje, lemljenje, lijepljenje) i rastavljivi spojevi (stežno spajanje, spajanje vijcima, zaticima, svornjacima i klinovima).⁶³

2.6.1. Spajanje čelika zavarivanjem

Najčešći način spajanja čeličnih konstrukcija je postupkom zavarivanja. Zavarivanje je spajanje materijala pri kojem se dijelovi koje treba spojiti obično zagriju do omekšalog, plastičnog stanja ili se rastale, a spajaju se staljivanjem sa ili bez dodatka dodatnog materijala.



- 1 – osnovni materijal
- 2 – zona utjecaja topline (ZUT)
- 3 – zona taljenja (ZT)
- 4 – lice zavora
- 5 – naličje zavora
- 6 – nadvišenje u korijenu zavora

Slika 25. Elementi zavarenog spoja dobivenog taljenjem u jednom prolazu⁶³

Donji dio zavora na dnu žlijeba naziva se korijen, gornji dio na vrhu naziva se lice zavora. Zavareni spoj sastoji se od zone taljenja (ZT) i zone utjecaja topline (ZUT). Zona taljenja je dio zavarenog spoja koji je tijekom zavarivanja bio rastaljen i u kojem je došlo do pojave kristalizacije i skrućivanja. Može se sastojati od osnovnog materijala ili mješavine osnovnog i dodatnog materijala. Zona utjecaja topline je dio osnovnog materijala koji se nalazi neposredno uz rastaljenu zonu, gdje dolazi do promjene kristalne strukture. Širina ove zone ovisi o unosu topline, a najčešće je 2 - 8 mm.⁶³

Na zavarljivost materijala utječe kemijski sastav, sadržaj nečistoća, dimenzije dijelova koji se zavaruju, vrsta dodanog materijala te priprema materijala za zavarivanje.

Bitan čimbenik koji utječe na zavarljivost čelika je i način njegove proizvodnje. Nelegirani konstrukcijski čelici se dobro zavaruju bez posebnih mjera opreza ako: nemaju veći sadržaj ugljika od 0,25%, količina nečistoća nije prevelika, radni komadi nemaju preveliku masu ili velike debljine, konstrukcija nije ukrućena.⁶⁴ Prije zavarivanja velikih radnih komada i čelika s povećanim sadržajem ugljika koristi se postupak predgrijavanja, što je potrebno radi smanjenja intenziteta odvoda topline kako bi se izbjeglo zakaljivanje (otvrdnjavanje) prijelazne zone zavora. Pri zavarivanju ovih čelika koriste se bazične elektrode i redosljed

zavarivanja koji smanjuje zaostala naprezanja. Radi smanjenja zaostalih naprezanja zavora preporuča se odžarivanje opterećenih konstrukcija, poput parnih kotlova i posuda pod tlakom.⁶⁴ Ukoliko se radi o nelegiranim neumirenim čelicima, oni nemaju jednoličnu mikrostrukturu po presjeku i znatan dio kisika je vezan na Fe-okside, koji imaju nisku točku taljenja i počinju se otapati u unutarnjem dijelu zavarenog spoja. Oslobođeni kisik može izazvati poroznost zavarenog spoja. Također može doći do segregacija ugljika ili nekih drugih elemenata pa se ovakva vrsta čelika ne bi smjela koristiti za zavarene zahtjevnije konstrukcije.⁶³

Za čelike sa sadržajem ugljika većim od 0,25 % zavarljivost je uvjetna i potrebno je provoditi dodatne tehnološke postupke za dobivanje željenih svojstava i smanjenje vjerojatnosti nastajanja pukotina.

Niskolegirani konstrukcijski čelici prema zavarljivosti se dijele u tri glavne skupine:⁶⁴

- *pogodni za zavarivanje* ugljično manganski čelici (do 0,22 % C i do 1,6 % Mn); koriste se bazične elektrode, potrebno je predgrijavanje ako se radi o većim debljinama,
- *manje pogodni za zavarivanje* čelici s dodacima mangana i nikla; koriste bazične elektrode s dodacima mangana i nikla i obavezno je predgrijavanje,
- *nepogodni čelici za zavarivanje* s dodacima kroma, nikla, vanadija i molibdena, koji su skloni zakaljivanju i stvaranju pukotina. Obavezno je predgrijavanje uz kontrolu temperature. Koriste se bazične elektrode s istim legirajućim elementima kao i osnovni metal. Obvezna je toplinska obrada nakon zavarivanja.

Niskolegirani ili sitnozrnati čelici povišene čvrstoće su dobro zavarljivi uz predgrijavanje, pravilan odabir elektrode i tehnike rada i redoslijeda zavarivanja, sprečavanje ulaska vodika u materijal zavora, očuvanje sitnozrnate strukture na granici zone utjecaja topline, gdje naročito postoji sklonost zakaljivanju, okrupnjavanju zrna i pojavi pukotina.

Legirani Cr, CrMo i CrMoV čelici sadrže od 0,5 do 9 %Cr, 0,5-1,0% Mo, 0,3 do 0,7% V, a sadržaj ugljika je ispod 0,2%.⁵² Ovi se čelici primarno koriste za konstrukcije energetskih postrojenja, posebice za izradu kotlova, cijevnih sustava, rotora turbina, spremnika i drugih visoko napregnutih konstrukcijskih elemenata. Zavarljivost ovih čelika zbog kemijskog sastava je prilično ograničena i lako može doći do pojave pukotina.⁶³

Za sprječavanje nastanka hladnih pukotina koriste se slijedeći postupci: primjena elektroda s niskim sadržajem difuzijskog vodika, predgrijavanje, izbor optimalnog unosa topline, naknadna toplinska obrada itd. Nakon zavarivanja ovih čelika provodi se toplinska obrada i poboljšanje mikrostrukture zavora.⁶³

Postoje značajne razlike između nehrđajućih i nelegiranih čelika u koeficijentu toplinskog širenja, toplinskoj vodljivosti i električnom otporu što se može vidjeti iz tablice 3.

Tablica 3. Usporedba ugljičnog čelika i nehrđajućeg austenitnog čelika AISI 304³⁵

Svojstva	Ugljični čelik	AISI 304
Tipična boja	sivo-crna	srebrno-siva
Linearni koeficijent toplinskog širenja kod 20-800 °C ($\times 10^{60} \text{C}^{-1}$)	13	20
Toplinska vodljivost kod 20-100 °C (W/m°C)	47	16
Električni otpor kod 20 °C (nΩ)	150	700
Magnetičnost	da	ne

Iz prikazane tablice razvidno je slijedeće:

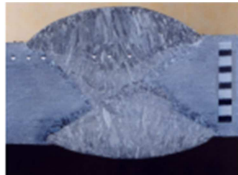
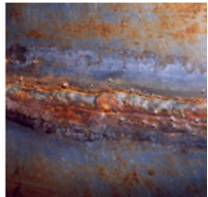
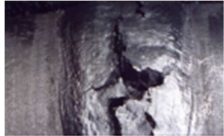
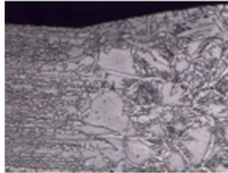
- koeficijent širenja je oko 50% veći kod nehrđajućeg čelika pa zagrijavanjem nastaju viša unutarnja naprezanja i lakša krivljenja
- koeficijent toplinske vodljivosti je oko 3 puta manji kod nehrđajućeg čelika pa toplina duže ostaje u zavarenom spoju
- električki otpor je 4 puta veći kod nehrđajućeg čelika pa se materijal više zagrijava kod prolaza električne struje.³⁵

Niža toplinska vodljivost ukazuje da je tijekom njegova zavarivanja nužan manji unos topline nego kod ugljičnih čelika. Zbog više električne otpornosti ovih čelika koristi se niža struja tijekom elektrootpornog zavarivanja.

Nehrđajući čelici mogu se zavarivati elektropostupcima (s određenim ograničenjem), npr. elektrolučnim (REL, EPP, TIG, MIG), elektronskim i laserskim snopom, plazmom, elektrootpornim postupcima (točkasto, šavno, visokofrekventno zavarivanje) Plinski postupak nije preporučljiv, osim za provođenje neočekivanih popravaka pri čemu se koristi blago reducirajući plamen.⁶³

U slijedećoj tablici dana su svojstva zavarljivosti i osnovni problemi pri zavarivanju nehrđajućih čelika:³⁶

Tablica 4. Svojstva zavarljivosti i osnovni problemi koji se mogu pojaviti kao posljedica zavarivanja na različitim vrstama nehrđajućih čelika³⁶

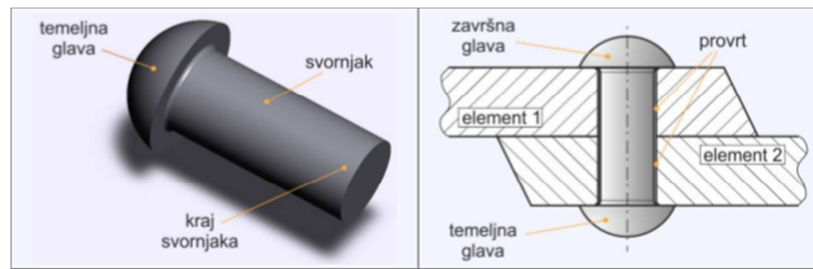
Vrsta nehrđajućeg čelika	Zavarljivost	Prikaz karakterističnih problema
Feritni	Zavarljivost feritnih nehrđajućih čelika je ograničena zbog izrazite sklonosti prema pogrubljenju strukture, što dodatno može dovesti do ubrzanijeg izlučivanja krhkih intermetalnih faza (npr. sigma faza) u području visokotemperaturnog dijela zone utjecaja topline. Nešto bolja zavarljivost kao i poboljšana korozijska postojanost dobiveni su kod tzv. superferitnih čelikakoji osim povišenog udjela kroma (19 – 30 %) te dodatnog legiranja molibdenom, imaju vrlo niski udio ugljika i dušika ($C + N < 0,01-0,02 \%$).	
Martenzitni	Zavarivanje ovih legura zahtjeva toplinske postupke prije (predgrijavanje 200 – 300 °C), i poslije postupka zavarivanja (popuštanje 700 – 750 °C) zbog svojstva zakaljivosti na zraku. Za zavarivanje se koriste dodatni materijali isti ili slični osnovnom materijalu ili se koriste austenitni dodatni materijali. Za izradu zavarenih konstrukcija koriste se čelici s manje od 0,15 % C.	
Austenitni	Austenitni čelici dobro su zavarljivi (uz iznimku čelika koji sadrže sumpor ili selen-čelici za strojnu obradu). Ne treba ih predgrijavati prije zavarivanja. Najveći problem predstavlja mogućnost senzibilizacije tj. precipitacije kromovih karbida u temperaturnom području od 425 – 850 °C što može dovesti do pojave interkristalne korozije. Zavarljivost ovih konstrukcijskih materijala traži odgovarajuću tehnološku razinu i disciplinu, a treba voditi računa i o povećanoj sklonosti deformacijama. usljed visokog koeficijenta toplinske istezljivosti, te sniženog koeficijenta toplinske vodljivosti. Skloni su pojavi toplih pukotina u metalu zavara, što se javlja s jedne strane kao posljedica nečistoća u materijalu, te uslijed izražen sklonosti deformacijama odnosno zaostalim naprezanjima.	
Dupleks	Za zadržavanje dovoljnog udjela austenitne strukture u području zavarenog spoja koriste se dodatni materijali predviđeni za zavarivanje čelika dupleks, a koji su“prelegirani” s nekoliko postotaka nikla u odnosu na dodatni materijal. Pouzdano je utvrđen pozitivan utjecaj na stvaranje austenitne strukture, ukoliko se u zaštitni plin dodaje dušik. Feritizacija koja je posljedica zavarivanja, u svakom slučaju djeluje štetno, jer povećani udio feritne strukture (i do 80 i više posto) neminovno dovodi do olakšanog stvaranja krhkih struktura u tom području, do smanjenja korozijske postojanosti i dr. Feritizirani dio strukture je najkritičnije područje zavarenog spoja od čelika dupleks. Zavarivanje je nužno izvoditi u kontroliranim uvjetima u smislu unosa topline – parametara zavarivanja.	

2.6.2. Spajanje zakovicama

Zakivanje je tehnologija nerastavljivog spajanja limova, profila i šipkastog materijala pomoću zakovica. Spajanje zakovicama je jedan od najstarijih načina spajanja metala. Postoje arheološka nalazišta još iz brončanog doba gdje su pronađene zakovice.

Zakovični spojevi su nerastavljivi nepomični tarno-oblikovni spojevi elemenata s pomoćnim elementima – zakovicama.

Pri spajanju svornjak zakovice se uvlači u provrte spajanih elemenata do nalijeganja temeljne glave te se potom udarnim opterećenjem kraj svornjaka deformira u završnu glavu.



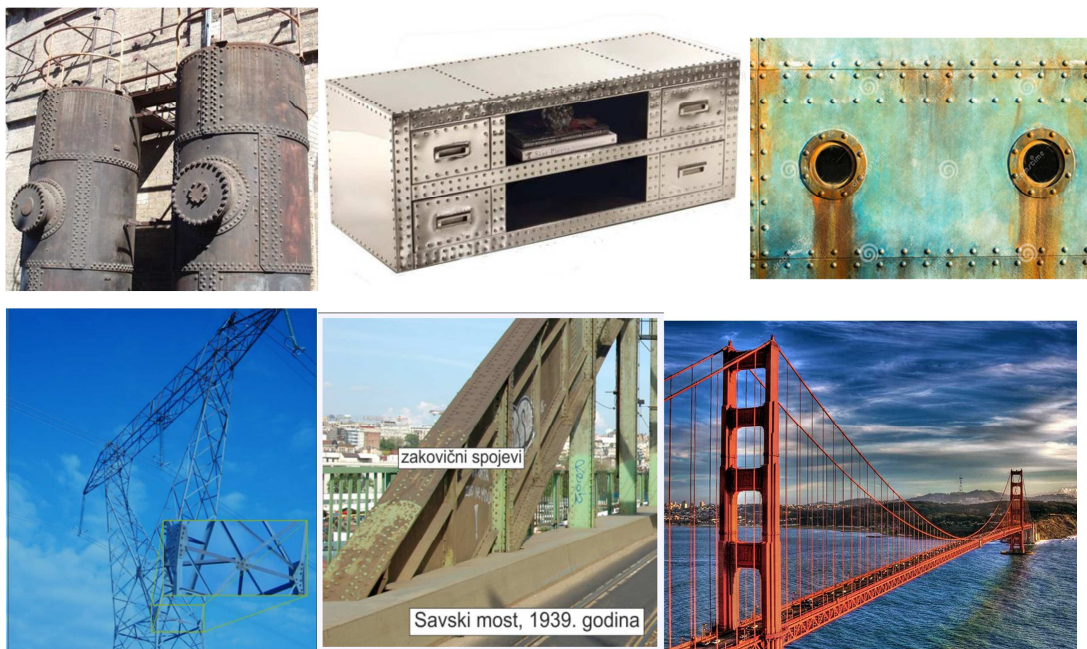
Slika 26. Dijelovi zakovice i izvedeni zakovični spoj⁶⁵

U gradnji čeličnih konstrukcija koriste se zakovice od St 36-1 (Č 0245), a za zakivanje dijelova visoke čvrstoće R St 44-2 (Č 0445).

Zakovice i spajani elementi moraju biti od materijala sličnih sastava kako bi se izbjeglo:

- neravnomjerno toplinsko deformiranje i
- razvoj kontaktne korozije.

Na slici 27 dani su primjeri spajanja zakovicama različitih metalnih konstrukcija



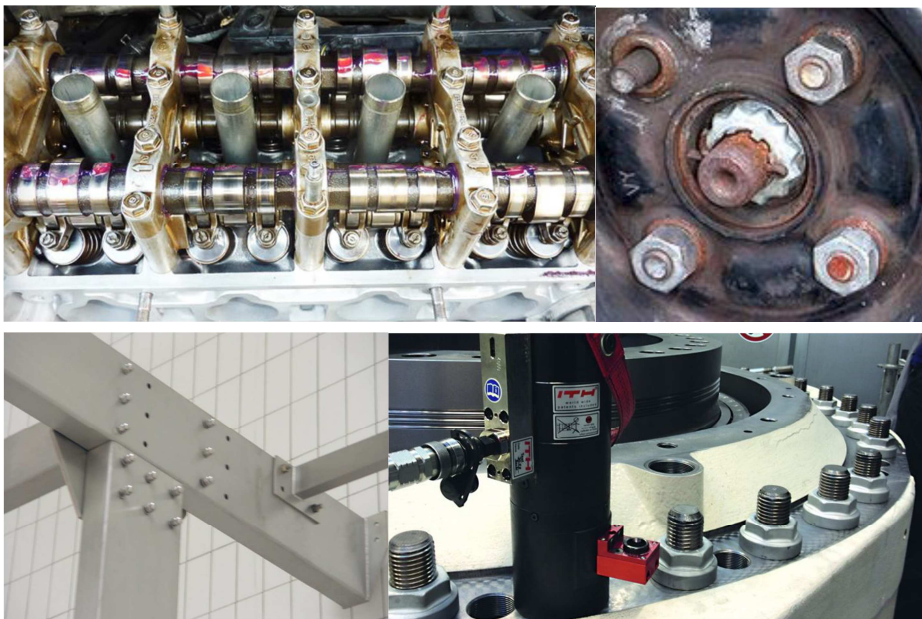
Slika 27. Spajanje metalnih konstrukcija zakovicama^{65,66}

Elementi Savskog mosta u Zagrebu, izgrađenog 1939. godine, spojeni su zakovicama, a Golden Gate most u San Francisco-u, SAD, ugrađeno je 1.200000 zakovica.^{65,67}

S razvojem tehnologije zavarivanja tehnologija zakivanja se sve manje primjenjuje. Zbog relativno velikih troškova rada strojeva i radne snage, zakovični spojevi su danas u kotlogradnji i izradi tlačnih posuda praktično potpuno zamijenjeni zavarenim spojevima, a u brodogradnji i izradi konstrukcija skoro potpuno zamijenjeni zavarenim i vijčanim spojevima.⁶⁵

2.6.3. Spajanje vijcima

Vijčani spoj spada u rastavljive spojeve, a pored spajanja, koristi se za brtvljenje, zatezanje, regulaciju, mjerenje i prijenos gibanja. Osnovni elementi vijčanog spoja su vijak i matica, pri čemu vijak ima vanjski navoj, a matica odgovarajući unutarnji navoj. Matica može u vijčanom spoju biti samostalan dio, ili je zamjenjuje dio spajanog strojnog dijela, u kojemu onda treba izraditi unutarnji navoj. Obzirom da su vijak i matica najčešće korišteni strojni dijelovi na svim područjima tehnike, njihov oblik, veličina i materijal su standardizirani.⁶⁸



Slika 28. Spajanje vijcima^{69,70}

Najčešći materijal za izradu vijaka je čelik visoke istezljivosti kod kojega nema opasnosti od krhkog loma.

2.7. Recikliranje i mogućnost ponovne upotrebe čelika

Metali predstavljaju važan segment modernog društva i povijesno su povezani s industrijskim napretkom i povećanjem životnog standarda. Metalni resursi nalaze se u Zemljinoj kori u obliku različitih spojeva tj. ruda čije se zalihe nerazumnim trošenjem iscrpljuju. Drugi izvor metala predstavlja metalni otpad, kojeg je potrebno reciklirati ina taj način sačuvati resurse, smanjiti potrošnju struje, kemikalija i vode pri proizvodnji, smanjiti količinu otpada i sačuvati okoliš.^{71,72}

Recikliranje metala je proces ponovnog korištenja metalnih materijala, ponajviše aluminija i čelika. Svi proizvodi sačinjeni od aluminija i čelika u velikom se udjelu dadu reciklirati, a recikliranjem istih sirovina štedimo do 95% energije potrebne za proizvodnju novih materijala. Metali imaju jako veliki postotak ponovne iskoristivosti, a ponajviše čelik – do 100%. Čelične limenke se koriste za pakiranje više od 1500 vrsta hrane. Čelične limenke sastoje se od minimalno 25% recikliranog materijala te se mogu u potpunosti reciklirati.⁷³

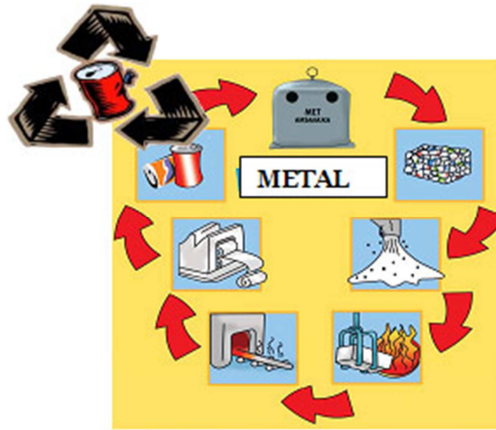


Slika 29. Prikupljene čelične limenke⁷³

Čelik je metal koji se najviše reciklira s globalnim postotkom recikliranja preko 60 %. U SAD-u preko 82,000000 metričkih tona čelika reciklirano je 2008. godine, što je iznosilo 83 %.⁷⁴

Osim željezne rude najvažnija sirovina za proizvodnju čelika je čelični otpad koji se koristi u suvremenim postupcima za proizvodnju čelika. Za različite postupke udio čeličnog otpatka je različit i kreće se u postotcima od 20 – 100%. Tako je za proizvodnju sirovog čelika u konvertorima potrebno osigurati 20% starog željeza, 50% za proizvodnju u Siemens-Martinovim pećima i 90 % za proizvodnju u elektro pećima. Za proizvodnju čeličnog lijeva koristi se 100% starog željezo.⁷²

Faze recikliranja metala prikazane su na slici 30:



Slika 30. Faze recikliranja metala⁷⁵

Nakon sakupljanja metala recikliranje ide u slijedećim koracima:

- rezanje i usitnjavanje
- skidanje sloja boje
- taljenje
- lijevanje
- valjanje
- izrada nove ambalaže.

Johnson i suradnici⁷⁶ utvrdili su da današnja tehnologija recikliranja austenitnog nehrđajućeg čelika i njegovog korištenja u proizvodnji novog čelika smanjuje utrošak energije za 33 % i emisiju CO₂ za 32 %, dok bi proizvodnjom austenitnog nehrđajućeg čelika isključivo iz recikliranog austenitnog čelika, (što je s današnjom tehnologijom još uvijek neizvedivo), energetska ušteda bila 67 %, a smanjenje emisije CO₂ oko 70 %.

3. ZAKLJUČCI

- Nelegirani željezni metali dijele se na ugljične čelike s $< 2\%$ ugljika i na željezne lijevove s $> 2\%$ ugljika. Radi poboljšanja svojstava ugljičnog čelika i željeznih lijevova provodi se legiranje s kromom, niklom, manganom, molibdenom, silicijem, aluminijem itd.
- Čelici su dominantan metalni konstrukcijski materijal današnjice. Zbog ekonomičnog načina proizvodnje (u odnosu na druge metalne materijale) i povoljnih svojstava čelik može poslužiti za raznovrsnu primjenu. Osnova za višestruku uporabu čelika leži u mogućnosti djelovanja na njegova svojstva legiranjem, toplinskom obradom i sl. čime se postižu dobra kombinacija čvrstoće, žilavosti, rastezljivosti, oblikovnosti, spojivosti te korozijske otpornosti. Čelik se kao materijal koristi u svim granama industrije, prometu, građevinarstvu, poljoprivredi, obrtništvu kao i svim drugim djelatnostima.
- Čelične konstrukcije izložene su tijekom radnog vijeka različitim korozijskim sredinama koje dovode do pojave različitih oblika korozijskog napada te smanjenja životnog vijeka konstrukcija. Čak su i korozijski najotpornija skupina čelika - nehrđajući čelici podložni različitim oblicima korozijskog napada, osobito lokaliziranim oblicima korozije.
- Dominantni način zaštite čeličnih konstrukcija temelji se na sprječavanju dodira između konstrukcijskog materijala i okoline stvaranjem djelotvornog međusloja (prevlačenje, premazivanje, plastificiranje i sl.), čija debljina i sastav ovise o eksploatacijskim uvjetima i vrsti čelika. U ovu svrhu, najčešće se koriste organski premazi, metalne i nemetalne prevlake te inhibitori korozije.
- Zavarivanje je najčešće primjenjivani način spajanja čeličnih konstrukcija, a osim zavarivanja često se koristi spajanje vijcima i zakovicama.
- Čelik je metal koji se najviše reciklira s globalnim postotkom recikliranja preko 60 % čime se postiže znatna ušteda energije, smanjenje potrošnje kemikalija i vode pri proizvodnji, smanjenje emisija CO₂, smanjenje količine otpada i očuvanje okoliša.

4. LITERATURA

1. *T. Filetin*, Pregled razvoja i primjene suvremenih materijala, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2000.
2. *M. Gojić*, Metalurgija čelika, Udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, Denona d.o.o., 2006.
3. *T. Filetin*, Izbor materijala pri razvoju proizvoda, Udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2000.
4. URL: <https://www.ndeed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Introduction/metals.htm> (01. 07. 2016.)
5. URL: <https://fr.scribd.com/doc/297975724/Metali>, (kolovoz 2016.)
6. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
7. *I. Vitez, D. Krumes, V. Pecić*, Razredba vrsta čelika prema normi HRN EN 10020, Zbornik radova 6. Naučno-stručnog skupa „Kvalitet 2009“. Neum, BIH (2009) 1-6.
8. *P. Pavlović*, Materijal čelik, SKTH/ Kemija u industriji, Zagreb, 1990.
9. *S. Kožuh*, Specijalni čelici, skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak 2010.
10. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija II dio, Školska knjiga Zagreb, 1991.
11. *J. Zovkić*, Proizvodnja, sastav, vrste i metalografska svojstva čelika, Sveučilište u Osijeku, Građevinski fakultet, Osijek 2013.
12. *J.R. Davis*, Alloying understanding the basic, ASM International, Ohio, USA, 2001.
13. URL: <http://e-metallicus.com/hr/metal/celik/elementi-u-celiku-i-njihov-utjecaj-na-svojstva-celika.html> (kolovoz 2016.)
14. URL: <http://www.outokumpu.com/en/products-properties/more-stainless/the-effects-of-alloying-elements%E2%80%8B/Pages/default.aspx> (kolovoz 2016.)
15. *F. Tehovnik, F. Vodopivec, B. Azernšek, R. Celin*, The effect of lead on the hot workability of austenitic Stainless steel with a solidification structure, METABK 49 (2010) 49-52.
16. *Hoda S. El-Faramawy, Saeed N. Ghali, Mamdouh M. Eissa*, Effect of Titanium Addition on Behavior of Medium Carbon Steel, JMMCE 11 (2012) 1108-1112.
17. URL: <https://www.worldsteel.org/Steel-markets/Buildings-and-infrastructure.html> (kolovoz 2016)
18. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Konstrukcijski_%C4%84elik (kolovoz 2016.)

19. *Ž. Domazet, L. Krstulović-Opara*, Podloge za predavanja iz metalnih konstrukcija i Konstruiranja, Sveučilište u Splitu, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Split, 2006.
20. URL: <http://prozori.info/167-gradjevinski-celik#.V63RLKiWd4> (kolovoz 2016.)
21. *I. Grubišić*, Sredstva pomorskog prometa 1, predavanja, Sveučilište u Splitu, Pomorski fakultet, 2013.
22. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/%C4%8Celik_za_opruge (kolovoz 2016.)
23. URL: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=36312> (kolovoz 2016.)
24. URL:
<http://www.celici.rs/Vrste%20celika/20%20Celici%20za%20ventile/20%20Uvod.html> (kolovoz 2016.)
25. URL: <http://www.autonet.hr/ventili> (kolovoz 2016.)
26. *S. Ažman, M. Marčetić, J. Bernetić*, Mikrolegirani konstrukcijski čelici prve generacije s visokim C_{ekv} i druge generacije s niskim C_{ekv} sa aspekta upotrebe u zavarenim konstrukcijama, Zavarivanje i zavarene konstrukcije **1** (2013) 23-30.
27. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Alatni_čelik (kolovoz 2016.)
28. Tehnička enciklopedija, gl. urednik Hrvoje Požar, Grafički zavod Hrvatske, 1987.
29. *S. Brkić*, Nehrdajući čelici u farmaceutskoj prehrambenoj i kemijskoj industriji, priručnik, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2007.
30. *S. Kožuh*, Utjecaj toplinske obradbe na svojstva i mikrostrukturu zavarenog austenitnog nehrđajućeg čelika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
31. *L. Beres, A. Balogh*, The latest generation of heat resistant steels weldability major implications, Vol. **3** (2002), http://www.kfki.hu/~anyag/tartalom/2002/szept/beres_balogh.htm (kolovoz 2016.)
32. *B. Leffler*, Stainless steels and their properties, http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_9/articles/stainless_steel.pdf (kolovoz 2016.)
33. *H. Belov*, Primjena inhibitora korozije kod tehnologije obrade odvajanjem čestica Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2009.
34. *I. Juraga, V. Šimunović, Đ. Španiček*, Contribution to the study of effects of surface state of welded joints in stainless steel upon resistance towards pitting corrosion, METABK **46** (2007) 185-189.

35. *M. Rudan*, Zavarivanje nehrđajućih čelika MIG impulsnim postupkom, 4.seminar DTZI, 2007., 1-11.
36. *I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović*, Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, 4. seminar DTZI, Pula 2007. 1-11.
37. URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Stainless_steel(kolovoz 2016.)
38. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga Zagreb, 1990.
39. *D. W. Deberry, J. R. Kidwell, D. A. Malish*, Corrosion in potable water systems, final report, Environmental Protection Agency, Washington D.C., USA, 1982.
40. *L. Ugrin*, Ispitivanje korozije ugljičnog čelika P235 u deioniziranoj vodi, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, rujan 2015.
41. *K. Daković*, Ispitivanje korozije ugljičnog čelika P235 u mekoj i vodovodnoj vodi, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, rujan 2015.
42. *S. Martinez i I. Štern*, Korozija i zaštita – eksperimentalne metode, Hinus, Zagreb 1999.
43. *Z. Bou-Saleh, A. Shahryary, S. Omanović*, Enhancement of corrosion resistance of a biomedical grade 316LVM stainless steel by potentiodynamic cyclic polarization, Thin Solid Films **515** (2007) 4727-4737.
44. *C. X. Li, T. Bell*, Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, Corros. Sci. **46** (2004) 1527-1547.
45. *J. S. Noh, N. J. Laycock, W. Gao, D. B. Wells*, Effects of nitric acid passivation on the pitting resistance of 316 stainless steel, Corros. Sci. **42** (2000) 2069-2084.
46. *B. Bobić, B. Jegdić*, Piting korozija nerđajućih čelika, deo I: teorijske osnove i metode ispitivanja, Zaštita materijala **46** (2005) 23-29.
47. ASM Handbook, volume 13: Corrosion, ASM International, USA, 1992.
48. URL: <http://www.performancewire.com/wp-content/uploads/2014/10/Galvanic-Corrosion-.jpg> (kolovoz 2016.)
49. *I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar*, Mehanizmi zaštite od korozije, autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, 2012.
50. *D. Bjegović* Zaštita metala od korozije, autorizirana predavanja, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu https://www.grad.unizg.hr/_download/repository/TKM_3._Predavanje_ZASTITA_METALA_OD_KOROZIJE.pdf (kolovoz 2016.)
51. URL: <http://www.jalopyjournal.com/forum/threads/nickel-plating-small-hardware.840549/>(kolovoz 2016.)

52. *I. Esih*, Osnove površinske zaštite, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, FSB, Zagreb 2003.
53. *M. Gojić*, The effect of propargylic alcohol on the corrosion inhibition of low alloy Cr-Mo steel in sulphuric acid, *Corros. Sci.* **43** (2001) 919-929.
54. *M. Gojić, L. Kosec*, Corrosion Inhibition of CrMo Steel Surface in 0.5M H₂SO₄ + 5 mM Propargylic Alcohol, *Kovove Materialy* **40** (2002) 222-230.
55. *M.A. Quraishi, H.K. Sharma*, Thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in formic and acetic acid solutions, *J. Appl. Electrochem.* **35** (2005) 33-39.
56. *S.M.A. Hosseini, S. Eftekhar, M. Amiri*, Polarization Behaviour of Stainless Steel Type 302 in HCl Solution of Benzotriazole, *Asian journal of Chemistry* **19** (2007) 2574-2580.
57. *S. Tamil Selvi, V. Raman, N. Rajendran*, Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium, *J. Appl. Electrochem.* **33** (2003) 1175-1182.
58. *F. Ivušić, O. Lahodny-Šarc, H. Otmačić Ćurković, V. Alar*, Synergistic inhibition of carbon steel corrosion in seawater by cerium chloride and sodium gluconate, *Corros. Sci.* **98** (2015) 88-97.
59. *S. Bilgic*, Corrosion inhibition effects of eco friendly inhibitors in acidic media, *Korozyon* **13** (2005) 3-11.
60. *P. Bothi Raja, M. Gopalakrishnan Sethuraman*, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – a review, *Mat. Lett.* **62** (2008) 113-116.
61. *M. Sangeetha, S. Rajendran, T.S. Muthumegala, A. Krishnaveni*, Green corrosion inhibitors – an overview, *Zaštita materijala* **52** (2011) 3-19.
62. *N. Patni, S. Agrwal, P. Shah*, Greener approach towards corrosion inhibition, *Chinese Journal of Engineering* (2013) 1-10.
63. *M. Gojić*, Tehnike spajanja i razdvajanja materijala, Udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, 2008.
64. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Zavarljivost> (kolovoz 2016.)
65. URL: <https://www.ffri.hr/~mdundjer/Elementi%20strojeva%20I/04-NerastavljiviSpojevi.pdf> (kolovoz 2016.)
66. URL: <http://www.lifefoc.com/travel/san-francisco-united-states/golden-gate-bridge/> (kolovoz 2016.)
67. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Golden_Gate_Bridge (kolovoz 2016.)
68. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Vijčani_spoj (kolovoz 2016.)

- 69. URL: <https://www.ffri.hr/~mdundjer/Elementi%20strojeva%20I/07-VijcaniSpojevi.pdf> (kolovoz 2016.)
- 70. URL: <http://www.maintenance-free-bolting.com/en/industries/bolts-and-nuts-for-general-machine-engineering.php> (kolovoz 2016.)
- 71. *I. K. Wernik, N. J. Themelis*, Recycling metals for the environment, *Annu. Rev. Energy Environ.* **23** (1998) 465-497.
- 72. *K. J. Martchek*, The importance of recycling to environmental profile of metal product, *Proceedings of 4th International Symposium on Recycling of Metals and Engineering materials*, TMS Publication, Pennsylvania 2000 19-28.
- 73. URL: <http://recikliraj.hr/recikliranje-metala/> (kolovoz 2016.).
- 74. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Steel> (kolovoz 2016.).
- 75. URL: <http://ekologija.ba/index.php?w=c&id=74> (kolovoz 2016.).
- 76. *J. Johnson, B. K. Reck, T. Wang, T. E. Graedel*, The energy benefit of stainless steel recycling, *Energy Policy* **36** (2008) 181-192.